Environment Canada Environnement Canada

Trace Metals in Lake Ontario, 1979

Environment Canada Environnement Canada

0015997J DEST PVM EXCH COPY 03
GB 707 C335
VOL ISS 133
CANADA. INLAND WATERS DIRECTORATE.
SCIENTIFIC SERIES

Melanie A. Neilson

SCIENTIFIC SERIES NO. 133

INLAND WATERS DIRECTORATE
ONTARIO REGION
WATER QUALITY BRANCH
BURLINGTON, ONTARIO, 1983

Canada

Environment Canada Environnement Canada

Trace Metals in Lake Ontario, 1979

Melanie A. Neilson

SCIENTIFIC SERIES NO. 133

INLAND WATERS DIRECTORATE
ONTARIO REGION
WATER QUALITY BRANCH
BURLINGTON, ONTARIO, 1983

Canada

© Minister of Supply and Services Canada 1983

Cat. No. En 36-502/133E

ISBN 0-662-12576-2

Contents

	Page
ABSTRACT	v
RÉSUMÉ	v
INTRODUCTION	1
MATERIALS AND METHODS	1
RESULTS AND DISCUSSION	2
CONCLUSIONS	5
ACKNOWLEDGMENTS	5
REFERENCES	5

Tables

1. Sampling depths for trace metals, Lake Ontario, 1979 1
2. Cruise summaries. Mean and standard deviation, number of samples collected and number of samples less than the detection limit for the metals measured on Lake Ontario, 1979 2
3. The temporal (F_1) and spatial (F_2) variabilities for each of the trace inorganics studied on the three cruises on Lake Ontario, 1979 3
4. The mean and standard deviation, total number of surface samples collected in each zone and the number of samples reported at less than detection for each metal zone map. 3
5. Zone summaries. Mean concentration of each metal for the four zones of the composite map 4
6. Student's t test values for the 1979 Lake Ontario trace metal concentrations of the surface-to-20-metre stratum versus the entire water column 4

Illustrations

Figure 1. Location of 1979 trace metal sampling stations in Lake Ontario 9
Figure 2. Zone map of aluminum, 1979 9
Figure 3. Zone map of arsenic, 1979 10
Figure 4. Zone map of lead, 1979 10
Figure 5. Zone map of zinc, 1979 11
Figure 6. Zone map of copper, 1979 11
Figure 7. Zone map of iron, 1979 12
Figure 8. Zone map of nickel, 1979 12
Figure 9. Zone map of manganese, 1979 13
Figure 10. Composite map of trace metals in Lake Ontario, 1979 13

Abstract

During 1979, three cruises were conducted on Lake Ontario to measure total trace metal concentrations on the open lake. With the exception of five isolated incidents (two for cadmium and three for iron), the lake was found to be in compliance with the objectives of the 1978 Water Quality Agreement.

Nearshore values were found to be higher than those of the open waters, with metal concentrations generally greater at the western end of the lake. To define this spatial variation, a statistical procedure was used to divide Lake Ontario into zones for each of the individual trace metals. A composite map was compiled from this information.

For each metal, on a cruise-by-cruise basis, depth-weighted concentrations were calculated for both the surface-to-20-metre stratum and the entire water column. No significant ($P > 0.05$) differences between the surface and the whole water column were found during isothermal conditions. However, during stratified conditions in late summer, significantly lower surface values were found for arsenic, chromium and iron.

Résumé

En 1979, trois levés ont été effectués dans le lac Ontario pour mesurer les concentrations totales des métaux à l'état de traces dans la zone libre. Exception faite de cinq cas isolés (deux pour le cadmium et trois pour le fer), le lac satisfaisait aux objectifs de l'Accord relatif à la qualité de l'eau de 1978.

Les concentrations à proximité des rives étaient plus élevées que dans la zone libre et étaient généralement plus élevées à l'extrémité occidentale du lac. Pour déterminer la variation spatiale, on a employé une méthode statistique divisant le lac en plusieurs zones selon la concentration de chacun des métaux, puis on a établi une carte globale pour l'ensemble de tous les métaux.

On a calculé, pour chaque métal et chaque levé, les concentrations pondérées en fonction de la profondeur pour la tranche de la surface jusqu'à 20 mètres de profondeur et pour toute la colonne d'eau. On n'a trouvé aucune différence significative ($P > 0.05$) entre la surface et toute la colonne d'eau en période d'isothermie. Toutefois, en période de stratification thermique (fin de l'été), des valeurs significativement plus faibles ont été obtenues pour l'arsenic, le chrome et le fer à la surface.

Trace Metals in Lake Ontario, 1979

Melanie A. Neilson

INTRODUCTION

The Canada Centre for Inland Waters carries out annual surveys on Lake Ontario to monitor the levels of various physical, chemical and biological parameters. In 1979, three synoptic trace metal cruises were conducted, during both isothermal and stratified conditions. Samples were collected at surface (1 m) and discrete depths at 47 stations (Fig. 1). In the past, investigators studying trace metal levels in the waters of the Great Lakes (1,2,3,4) reported on filtered and/or unfiltered/nondigested samples. In compliance with the 1978 Great Lakes Water Quality Agreement (5), the current study employed revised analytical techniques to measure total metal concentrations and thus identify incidences of noncompliance with water quality objectives.

To describe the horizontal distribution of the data, the temporal and spatial variabilities were calculated so that the lake could be mapped into statistically significant trace metal zones. The vertical distribution was then studied by comparing the concentrations found in the surface-to-20-metre stratum with those of the entire water column.

MATERIALS AND METHODS

The cruises were conducted April 30 to May 4 (pre-stratified), May 28 to June 1 (early-stratified) and August 27 to August 31 (late-stratified). Analyses were done for total cadmium (Cd), chromium (Cr), copper (Cu), iron (Fe), manganese (Mn), nickel (Ni), zinc (Zn), nonfiltered aluminum (Al), arsenic (As), mercury (Hg), selenium (Se) and silver (Ag) based on the methods outlined in the *Analytical Methods Manual*, 1979 (6). Samples were collected by a winch-operated Rosette Multi-Bottle Array model 1015 Mark V Sampler (General Oceanics Limited, Miami, Florida), interfaced with a Guideline EBT model 8301B probe, which gives temperature and depth readings. This submersible bottle mounting array enables the operator to remotely actuate a sequence of Niskin sampling bottles. Depths sampled were as shown in Table 1.

Total metal samples were digested with 1% HNO_3 and evaporated to 5 mL. The Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Ni and Zn concentrations were then determined by atomic absorption spectrophotometry after chelation with ammonium pyrrolidine dithiocarbamate (APDC) and subsequent extraction with the solvent methyl isobutyl ketone (MIBK). Oxine (8-hydroxyquinoline) was used to complex manganese before spectrophotometric determination. Arsenic and selenium were measured by flameless atomic absorption, and mercury, by cold vapour atomic absorption. The method for EDTA-chelation of silver and subsequent spectrophotometric analysis was a modified version of that method outlined in the *Analytical Methods Manual*, 1979 (7). Aluminum was not digested, as it does not exist in forms extractable by hot acid (8).

In the analysis of the data, all values reported at less than the detection limit were taken at one-half the detectable level.

A statistical procedure developed by El-Shaarawi and Shah (9) was used to zone the lake according to concentration levels of the different metals. The method involves a hierarchical classification of the surface (1 m) data, based on temporal and spatial components. The F-values are calculated to test the hypothesis of any significant differences between cruises (temporal) and/or stations (spatial). Where there was found to be no significant

Table 1. Sampling Depths for Trace Metals, Lake Ontario, 1979

Unstratified	Stratified
1 m	1 m
10 m	1 m above thermocline
25 m	1 m below thermocline
Bottom – 10 m	Bottom – 10 m
Bottom – 2 m	Bottom – 2 m

NOTE: If station depth was less than 25 m, only three depths were sampled: 1 m, 10 m, bottom – 2 m. If station depth was 50 m or less, four depths were sampled: 1 m, 10 m, 25 m, bottom – 2 m.

difference between sampling sites, the lake was regarded as a single zone. However, if the F-test showed spatial differences, the lake was divided into more than one zone. Those stations most frequently reporting the highest concentration of a particular metal fell into zone 1. Zone 2 stations reported the next highest concentrations, and so on.

A composite map was then constructed to describe various regions of the lake. In assigning stations to the zones of the composite map, an accumulated total point system was used. Any station occurring in the lowest-concentration zone for a particular metal was scored 1 point. Stations classified in the next higher concentration zone were scored 2 points, and so on in succession. A station was awarded points for each metal and the accumulated total was recorded. A score of 43 points would signify that the station was found in zone 1 (the highest-concentration zone) for all the metals. To construct the composite map, any station scoring an accumulated point total of 26 (of the 43 maximum) or more (60%) was designated to zone 1, to zone 2 if at least 22 points (50%), to zone 3 if at least 17 points (40%), and to zone 4 if less than 40%.

To examine the vertical distribution, depth-weighted concentrations for surface-to-20-metre stratum and the entire water column (surface-to-bottom) were calculated for each station for all three cruises. The Student's t test was run to determine whether there was any statistical difference in the top 20 m versus the entire water column.

RESULTS AND DISCUSSION

The metals can be classified into three categories: (1) those that were consistently reported at below the detectable level (cadmium, lead, mercury and silver); (2) those of concentrations exceeding the detection limit for all or most of the samples collected (aluminum, arsenic, copper, chromium, iron, manganese, nickel and zinc); and (3) those undetected in spring but found in late summer (selenium). Fitzsimons and Whittle (10), in analyzing the supernatant of centrifuged samples collected at the Kingston Basin in Lake Ontario, reported similar results for selenium. Samples collected before and after August had selenium concentrations at or below the detection limit; in August a mean value of 0.20 μg/L was found (11).

Table 2 gives the mean, standard deviation, number of samples collected, and the number of values less than the detection limit for each of the three cruises. These concentrations correspond well with the data reported by Nriagu *et al.* (12). In Lake Ontario waters the latter reported average concentrations of 1.5 μg/L for Cu, 1.1 μg/L for Ni, 0.05 μg/L for Cd and 0.31 μg/L for Pb.

Waller and Lee (13) summarized trace metal data, which had been collected during 1972-73 on Lake Ontario, relative to the objectives established in the Great Lakes Water Quality Agreement. They reported multiple incidents of noncompliance with objectives. Of 207 Lake Ontario stations sampled, they found that 39% had Fe concentrations in excess of 300 μg/L; 44% exceeded the 25 μg/L

Table 2. Cruise Summaries. Mean and Standard Deviation, Number of Samples Collected and Number of Samples Less than the Detection Limit for the Metals Measured on Lake Ontario, 1979

Metal	Detection limit (μg/L)	Maximum value (μg/L)	Cruise mean and standard deviation (μg/L)* Cruise 1: April 30–May 4 X	S.D.	N	n	Cruise 2: May 28–June 1 X	S.D.	N	n	Cruise 3: August 27–31 X	S.D.	N	n
Ag	0.1	0.8	–		0	0	0.10 ±	0.11	178	121	0.06 ±	0.02	170	159
Al	1.0	260.0	13.5 ±	15.4	180	2	13.0 ±	21.2	178	0	8.3 ±	8.5	166	12
As	0.1	1.2	0.60 ±	0.21	180	1	0.57 ±	0.28	178	0	0.72 ±	0.17	167	0
Cd	0.1	0.3	0.05 ±	0.02	180	174	0.05 ±	0.02	178	177	0.06 ±	0.03	174	137
Cr	0.2	3.2	–		0	0	0.62 ±	0.40	178	10	0.58 ±	0.35	174	6
Cu	0.1	4.5	1.21 ±	0.36	180	0	1.42 ±	0.46	178	0	1.34 ±	0.36	174	0
Fe	1.0	520.0	34.6 ±	45.3	180	0	25.9 ±	43.4	178	0	17.2 ±	20.0	174	1
Hg	0.05	0.16	0.026 ±	0.006	180	174	0.027 ±	0.012	178	173	0.025 ±	0.002	170	169
Mn	0.1	17.0	1.84 ±	1.01	180	0	2.00 ±	1.61	178	0	1.79 ±	1.52	174	0
Ni	0.1	11.0	1.16 ±	0.26	180	0	1.86 ±	0.92	178	0	1.47 ±	0.88	174	0
Pb	0.5	3.0	0.31 ±	0.26	180	161	0.40 ±	0.19	178	84	0.39 ±	0.25	174	109
Se	0.1	0.6	0.06 ±	0.06	180	162	0.07 ±	0.04	178	150	0.12 ±	0.04	167	2
Zn	1.0	13.0	1.1 ±	0.6	180	2	1.3 ±	0.8	178	14	1.2 ±	1.2	174	52

*A value of one-half the detection limit was used for values reported as "less than detection limit".
N = Total number of samples analyzed.
n = Number of samples for which "less than detection limit" was reported.

Ni objective; 79% exceeded the 30 μg/L Zn objective; and 99% exceeded the 5 μg/L Cu objective. All of the 68 stations sampled for Cd had concentrations at least five times greater than the 0.2 μg/L objective. These values are at least an order of magnitude greater than the data obtained in the present study, in which only five incidents of objective noncompliance were detected. In the Toronto-Hamilton region, 0.3 μg Cd/L was reported at station 1 (spring cruise) and at station 6 (August cruise). The heavy industry in this area may account for the high concentrations, as cadmium is an impurity associated with zinc and lead ores (14). Station 21 off the Niagara River, station 57 (Rochester) and the Black River Bay station 98 all reported total iron values near or exceeding the 300 μg/L objective.

When surface data were studied, it was evident that trace metal values were generally greater at the western end of the lake. Also, a concentration gradient existed wherein nearshore data were higher than those of the open waters. The total suspended material of nearshore waters was found by Nriagu *et al.* (12) to be higher than that of the open waters. The acid digestion method used to measure total metal concentrations leaches trace metals off the particulate matter; thus, it was expected that nearshore stations would report higher total trace metal levels. Especially high levels were recurrently found localized in the Toronto-Hamilton area and near the mouths of the Niagara, Genesee and Black rivers. It was thus decided to define this spatial variation further by utilizing the regionalization procedure developed by El-Shaarawi and Shah (9).

Table 3 presents the temporal (F_1) and spatial (F_2) values for each metal. It was generally found that the temporal variability far exceeded the spatial variability. Similar results were found by El-Shaarawi and Kwiatkowski (15) for a variety of chemical parameters in Lake Ontario. When a statistically significant F_2 value was found, the spatial distribution of that metal was described by division of the lake into statistically ($P \geq 0.20$) homogeneous zones.

Table 3. The Temporal (F_1) and Spatial (F_2) Variabilities for Each of the Trace Inorganics Studied on the Three Cruises on Lake Ontario, 1979

Metal	F_1	F_2
Ag	7.75*	0.99
Al	18.57*	3.28*
As	2.73	2.33*
Cd	3.99†	1.25
Cr	0.14	1.49
Cu	4.03†	1.74*
Fe	38.34*	3.47
Hg	0.51	0.90
Mn	8.01*	3.99*
Ni	21.09*	2.51*
Pb	7.83*	1.43†
Se	82.36*	1.00
Zn	2.49	1.51†

*Statistically different at 1% level.
†Statistically different at 5% level.

Figures 2 through 9 are the zone maps of Lake Ontario for the measured metals. Table 4 lists the mean and standard deviation, the number of samples collected in each zone, and the number of samples reported at less than the detection limit for each zone of the individual metal maps.

The zone map for aluminum (Fig. 2) reveals high aluminum concentrations along the northwestern and southern shores of Lake Ontario, and at Black Bay. The shoreline of the lake at the former two sites is shale, which is composed mainly of aluminosilicates; likewise, the drainage basin of the Black River (just east of the Bay) is shale (16). Hence, it appears that aluminum's zone 1 regions may be due to runoff.

The remaining metals have the highest concentrations at the mouths of rivers flowing into Lake Ontario, offshore of heavily populated areas. Industrial and domestic effluents and urban stormwater runoff would appear

Table 4. The Mean and Standard Deviation, Total Number of Surface Samples Collected in Each Zone (N) and the Number of Samples Reported at Less than Detection (n) for Each Metal Zone Map

	Zone 1				Zone 2				Zone 3				Zone 4				Zone 5			
Metal	X	S.D.	N	n	X	S.D.	N	n	X	S.D.	N	n	X	S.D.	N	n	X	S.D.	N	n
Al	28.8	± 26.7	23	0	11.8	± 8.5	39	0	4.8	± 3.0	69	2								
As	0.81	± 0.12	15	0	0.63	± 0.18	82	0	0.39	± 0.19	38	0								
Cu	2.33	± 0.58	3	0	1.71	± 0.26	12	0	1.47	± 0.53	59	0	1.12	± 0.25	62	0				
Fe	107.2	± 111.8	9	0	43.7	± 36.1	30	0	16.5	± 8.6	26	0	9.6	± 6.6	70	1	0.5	± 0.0	1	1
Mn	4.53	± 2.01	9	0	2.54	± 0.95	30	0	1.53	± 0.49	40	0	1.06	± 0.41	57	0				
Ni	5.25	± 4.08	6	0	1.92	± 0.52	24	0	1.37	± 0.40	100	0	0.92	± 0.38	6	0				
Pb	0.75	± 0.34	12	0	0.53	± 0.33	18	6	0.31	± 0.12	106	80								
Zn	4.4	± 4.4	6	0	1.4	± 0.6	44	2	0.9	± 0.5	86	40								

NOTE: All values are reported in micrograms per litre.

Table 5. Zone Summaries. Mean Concentration of Each Metal for the Four Zones of the Composite Map

Metal	Zone 1					Zone 2					Zone 3					Zone 4				
	X	±	S.D.	N	n	X	±	S.D.	N	n	X	±	S.D.	N	n	X	±	S.D.	N	n
Ag	0.08	±	0.06	16	11	0.08	±	0.09	19	14	0.08	±	0.08	41	35	0.07	±	0.07	14	12
Al	24.3	±	25.9	24	0	14.6	±	13.5	29	0	6.1	±	5.0	58	1	4.8	±	3.5	20	1
As	0.54	±	0.24	24	0	0.52	±	0.23	29	0	0.62	±	0.22	62	0	0.52	±	0.19	20	0
Cd	0.07	±	0.06	24	20	0.05	±	0.01	30	28	0.05	±	0.01	62	58	0.05	±	0.00	20	20
Cr	1.16	±	0.92	16	1	0.53	±	0.31	20	3	0.44	±	0.23	41	4	0.34	±	0.18	14	2
Cu	1.71	±	0.76	24	0	1.27	±	0.37	30	0	1.31	±	0.32	62	0	1.10	±	0.31	20	0
Fe	61.2	±	77.6	24	0	32.4	±	35.4	30	1	12.3	±	12.2	62	0	9.3	±	8.0	20	1
Hg	0.026	±	0.005	24	23	0.025	±	0.000	29	29	0.025	±	0.003	62	61	0.025	±	0.000	20	20
Mn	2.90	±	1.60	24	0	2.25	±	1.36	30	0	1.32	±	0.50	62	0	0.97	±	0.46	20	0
Ni	2.81	±	2.52	24	0	1.58	±	0.51	30	0	1.35	±	0.39	62	0	1.23	±	0.38	20	0
Pb	0.59	±	0.37	24	7	0.36	±	0.17	30	19	0.33	±	0.14	62	44	0.34	±	0.19	20	16
Se	0.08	±	0.05	24	13	0.08	±	0.05	29	14	0.07	±	0.03	62	36	0.08	±	0.05	20	12
Zn	2.2	±	2.5	24	5	1.3	±	0.4	30	2	0.9	±	0.5	62	24	0.8	±	0.3	20	11

N = Total number of samples analyzed.
n = Number of samples reported at "less than detection limit".

NOTE: Data are reported in micrograms per litre and include only the surface (1 m) values for the three cruises. All values reported as "less than the detection limit" were taken at half the detectable level.

to be responsible for these elevated levels. Fitchko and Hutchinson (17) studied sediment trace metal levels at the mouths of several watercourses flowing into Lake Ontario. The data were reported relative to the maxima (defined as the mean plus two standard deviations) of the tributary outlets sampled. They reported "elevated" Pb levels (greater than the maxima) in surface sediment samples collected at the mouths of the Credit and Humber rivers and the Etobicoke Creek, and "excessive" concentrations (greater than five times the maxima) at the mouth of the Don River. According to Nriagu *et al.* (12), about 60% to 90% of the runoff load of metals into Lake Ontario is imported via the Niagara River from Lake Erie; aluminum, iron and manganese concentrations were highest just at the mouth of this river (Figs. 2, 7, 9). The lead, zinc and copper concentrations off Hamilton (Figs. 4, 5, 6) most likely are a result of the steelworks foundries located there (18).

The composite trace metal map of Lake Ontario is shown in Figure 10. Table 5 lists the mean concentration and standard deviation for all the metals in each zone of the map. For the most part, concentrations decreased from the highest in zone 1 to the lowest in zone 4. However, there were exceptions; silver, cadmium, mercury, lead and selenium especially did not follow this zone-concentration trend. This is due to the high percentage of less-than-detection values reported for these metals. Greater sensitivity of detection is required for their more accurate zonation. The isolated zone 2 in the eastern region of the lake was also reported by Chau *et al.* (3) in describing the horizontal distribution of surface concentrations of iron and copper in Lake Ontario.

Because more than half the metals showed significant temporal variability (Table 3), the vertical distribution was examined on a cruise-by-cruise basis. For each station, depth-weighted concentrations were calculated for both the surface-to-20-metre stratum and the entire water column (surface-to-bottom). Student's t test values were calculated to compare the two strata; the results are shown in Table 6.

Table 6. Student's t Test Values for the 1979 Lake Ontario Trace Metal Concentrations of the Surface-to-20-Metre Stratum Versus the Entire Water Column

Metal	Cruise 1	Cruise 2	Cruise 3
Ag	–	0.00	0.00
Al	0.39	0.32	1.34
As	0.05	0.64	3.50*
Cd	0.00	0.00	0.00
Cr	–	0.74	1.79†
Cu	-0.20	-0.23	0.38
Fe	0.37	0.36	1.95†
Hg	0.23	1.01	0.00
Mn	0.47	0.44	1.46
Ni	-0.19	0.15	-0.52
Pb	-0.24	0.14	-0.18
Se	1.19	-1.32	0.84
Zn	0.29	-0.46	1.23

*Significant at 5% level.
†Significant at 10% level.

On the first two cruises, the difference between the trace metal levels reported for the surface waters and those reported throughout the water column was not found to be statistically significant for any of the metals. However,

on cruise 3, which was conducted during stratified conditions in late summer, arsenic, chromium and iron concentrations were significantly lower in the surface waters (0-20 m). Furthermore, of the metals that showed any difference in concentration between the two strata, the surface trace metal levels tended to be less than the whole water column for all the elements except nickel and lead (for these the mean concentrations were, respectively, 0.04 and 0.02 μg/L higher in the surface waters).

CONCLUSIONS

Improvement in extraction techniques and sensitivity of detection is required so that fewer values of less than detection limit are reported. This would permit more extensive statistical analysis of the data and zonation of the lake for all the metals studied. Furthermore, for more definitive zonation, more stations are required in both the central eastern and the western basins.

Having determined that higher total metal concentrations are found in areas directly influenced by runoff, major watercourses entering the lake and urban-industrial activities, it is evident that these zones are greatly affected by the concentration of suspended sediments. However, with consideration to its original intent, the composite map is still a valuable tool for defining potential problem areas and regions with a greater probability for demonstrating noncompliance with the Water Quality Agreement objectives.

The temporal variability, although much greater than the spatial variability, showed the epilimnetic waters to be significantly different from the whole water column only during the late summer cruise. The vertical distribution of trace metals in the spring and early summer indicated that surface waters were representative of the entire water column.

ACKNOWLEDGMENTS

The author would like to acknowledge the crew of the SS *Limnos* and the Technical Operations Staff who collected the 542 samples for this report, and the Water Quality Branch technicians who analyzed them. Special thanks are extended to Roy E. Kwiatkowski for reviewing this manuscript.

REFERENCES

1. Kopp, J.F. and R.C. Kroner. 1974. *Trace Metals in Waters of the United States*. Federal Water Pollution Control Administration, Cincinnati, Ohio.

2. Chawla, V.K. and Y.K. Chau. 1969. Trace metals in Lake Erie. Proc. 12th Conf. Great Lakes Res. (IAGLR), pp. 760-765.

3. Chau, Y.K., V.K. Chawla, H.F. Nicholson and R.A. Vollenweider. 1970. Distribution of trace elements and chlorophyll *a* in Lake Ontario. Proc. 13th Conf. Great Lakes Res. (IAGLR), pp. 659-672.

4. Elzerman, A. and D. Armstrong. 1979. Enrichment of Zn, Cd, Pb and Cu in the surface microlayer of Lakes Michigan, Ontario and Mendota. Limnol. Oceanogr. 24(1): 133-144.

5. Agreement between Canada and the United States of America on Great Lakes Water Quality. 1978. International Joint Commission.

6. Environment Canada. 1979. *Analytical Methods Manual*. Inland Waters Directorate, Water Quality Branch, Ottawa.

7. Alkema, H. 1981. Personal communication.

8. Leslie, J.K. and K. Lum-Shue-Chan. 1981. Science of the Total Environment. In press.

9. El-Shaarawi, A.H. and K.R. Shah. 1978. Statistical Procedures for Classification of a Lake. Sci. Ser. No. 86, Inland Waters Directorate, Environment Canada, Burlington, Ontario.

10. Fitzsimons, J. and M. Whittle. 1981. Temporal Contaminant Dynamics in a Demersal and Pelagic Food Chain of the Kingston Basin (Lake Ontario) and their Interactions. Unpub.

11. Fitzsimons, J. 1981. Personal communication.

12. Nriagu, J.O., H.K.T. Wong and R.D. Coker. 1981. Particulate and dissolved trace metals in Lake Ontario. Water Res. 15: 91-96.

13. Waller, W.T. and G.F. Lee. 1979. Evaluation of observations of hazardous chemicals in Lake Ontario during the International Field Year for the Great Lakes. Environ. Sci. Technol. 13: 79-85.

14. Department of Natural Resources. 1972. *Heavy Metals in Surface Waters, Sediments and Fish in Michigan*. Michigan Water Resources Commission, Bureau of Water Management.

15. El-Shaarawi, A.H. and R.E. Kwiatkowski. 1977. A model to describe the inherent spatial and temporal variability of parameters in Lake Ontario, 1974. J. Great Lakes Res. 3: 177-183.

16. Geological map of North America. 1965. United States Geological Survey.

17. Fitchko, J. and T.C. Hutchinson. 1975. A comparative study of heavy metal concentration in river mouth sediments around the Great Lakes. J. Great Lakes Res. 1: 46-78.

18. Forstner, U. and G.T.W. Wittmann. 1979. *Metal Pollution in the Aquatic Environment*. New York: Springer-Verlag.

Illustrations

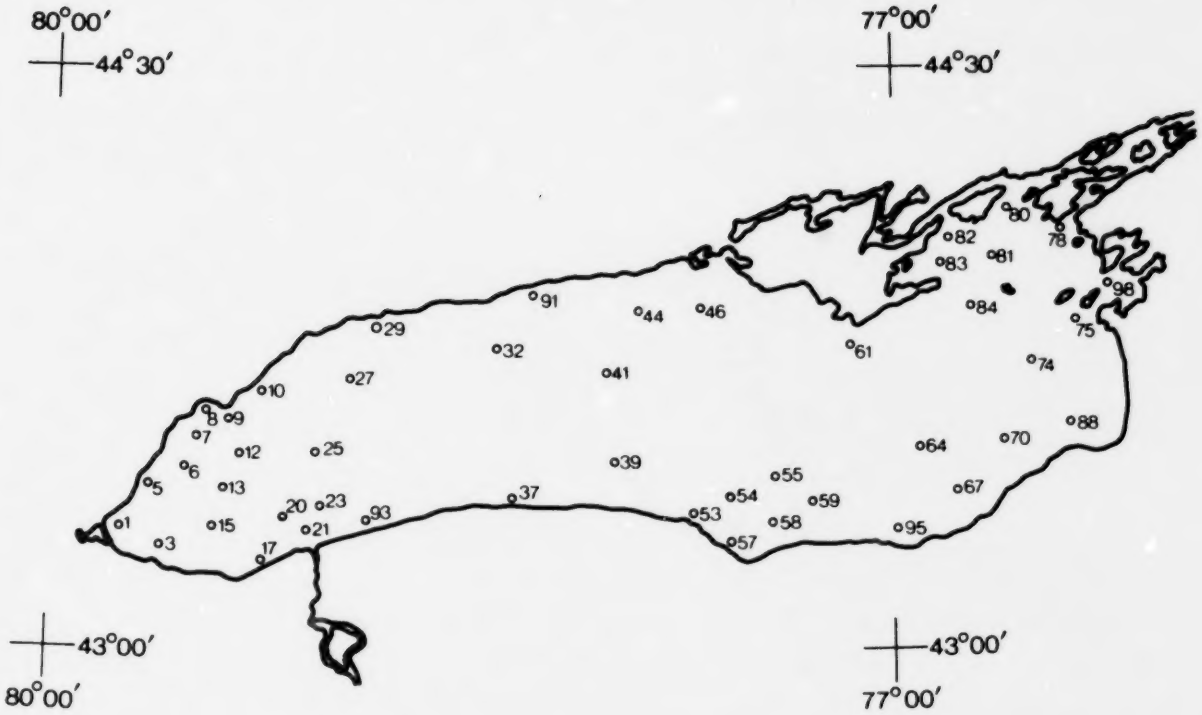

Figure 1. Location of 1979 trace metal sampling stations in Lake Ontario.

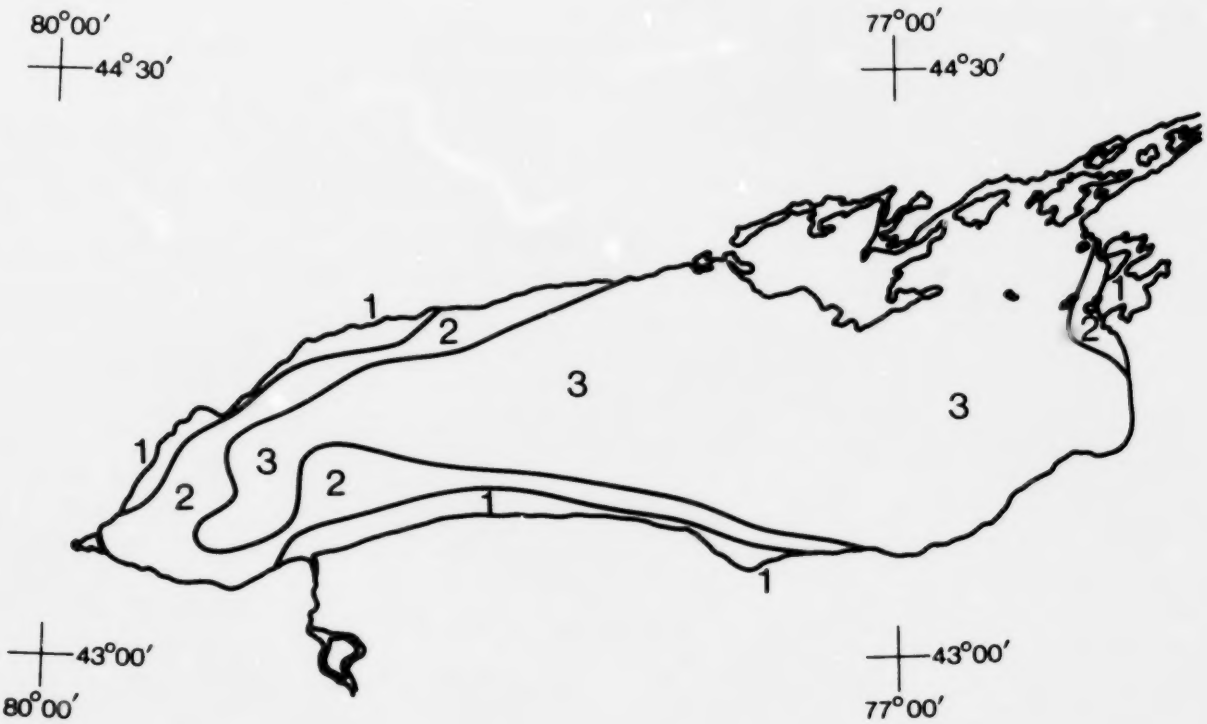

Figure 2. Zone map of aluminum, 1979.

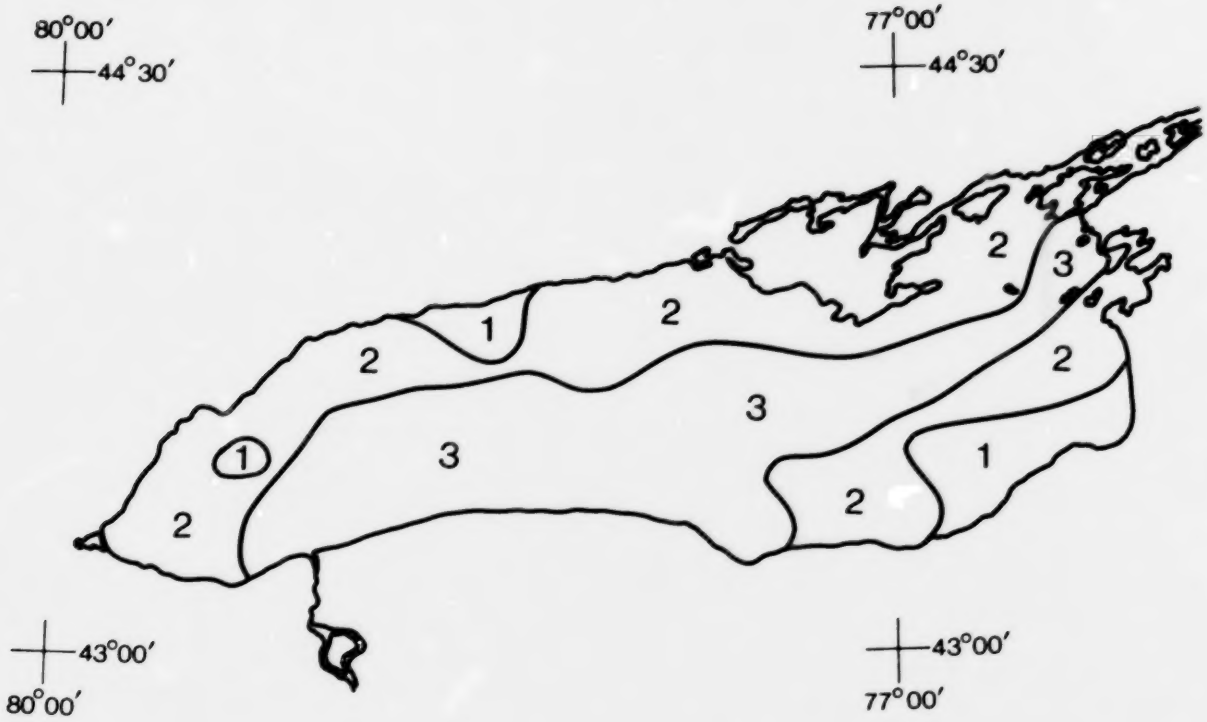

Figure 3. Zone map of arsenic, 1979.

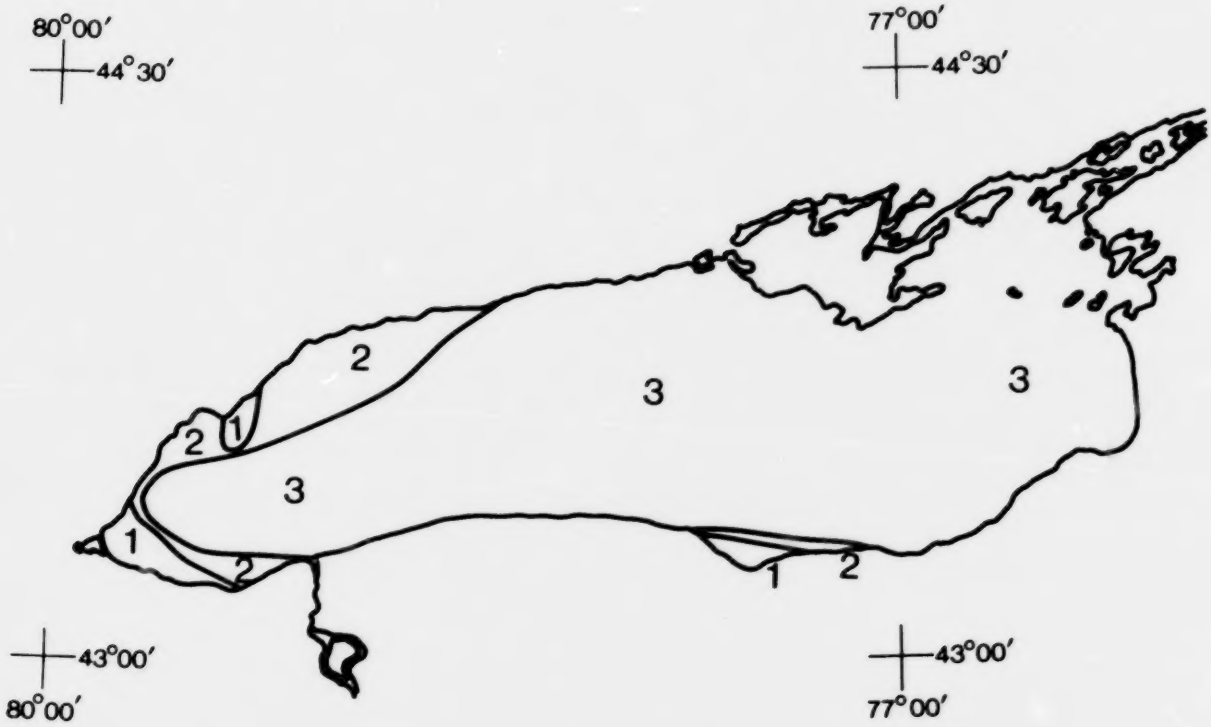

Figure 4. Zone map of lead, 1979.

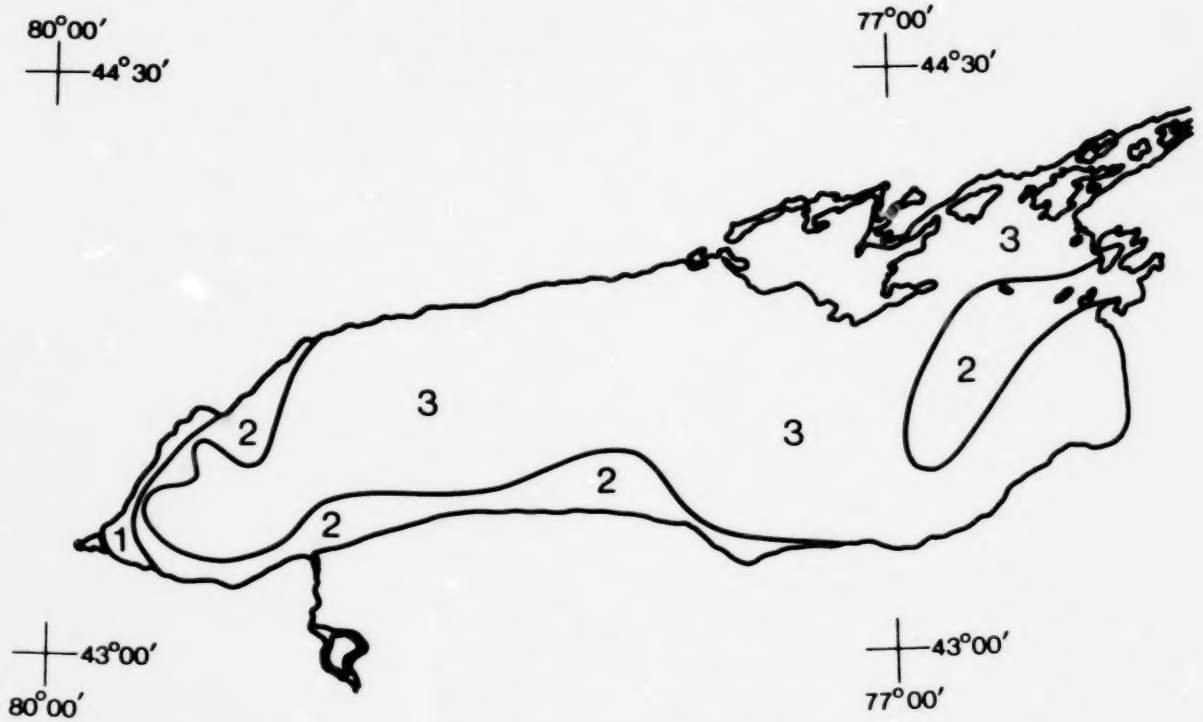

Figure 5. Zone map of zinc, 1979.

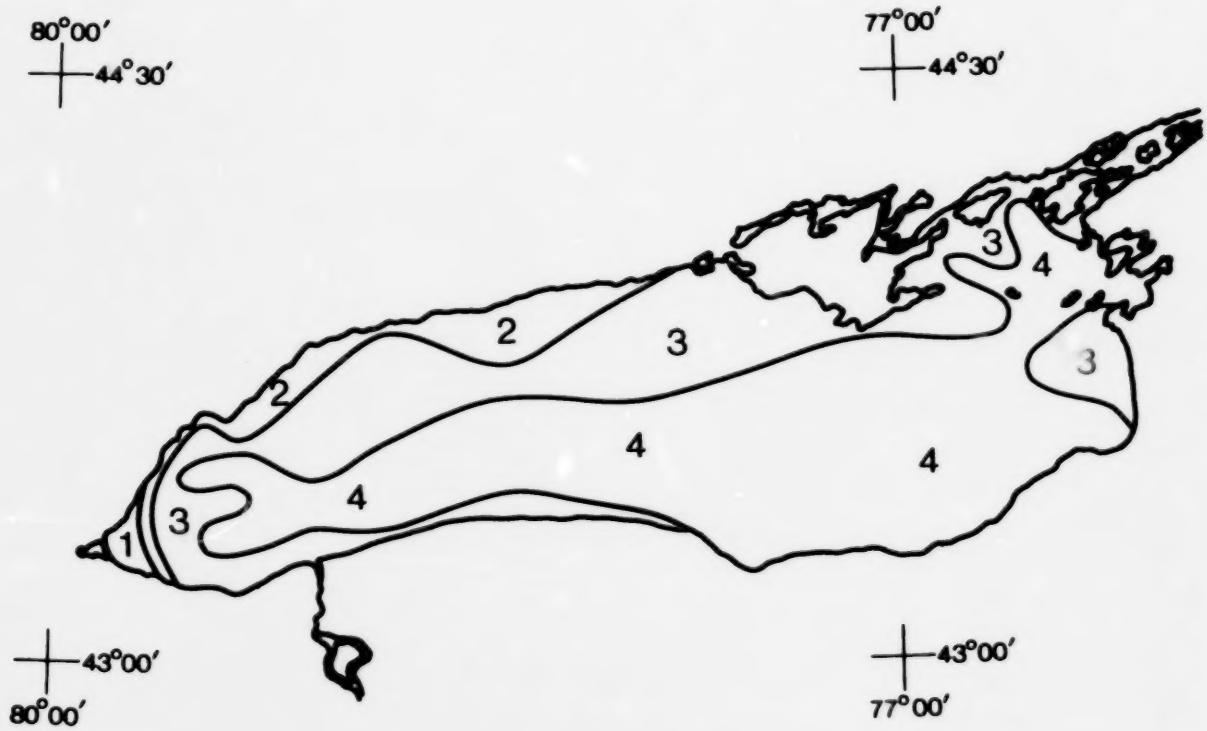

Figure 6. Zone map of copper, 1979.

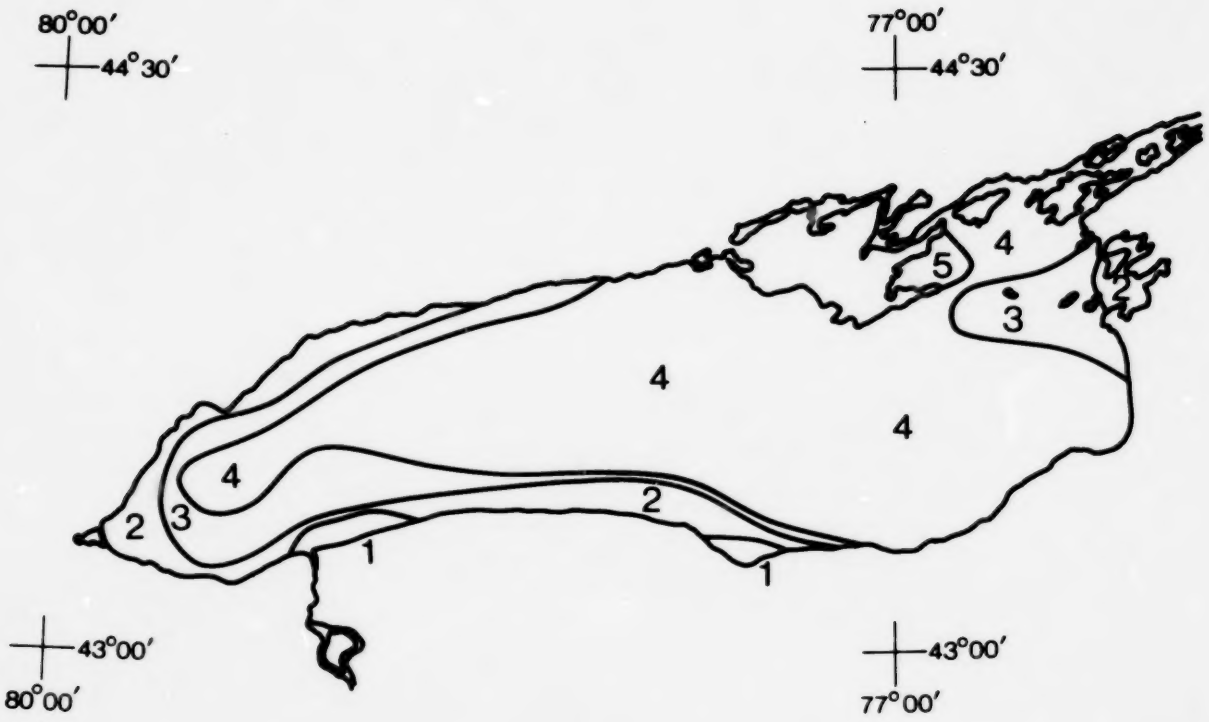

Figure 7. Zone map of iron, 1979.

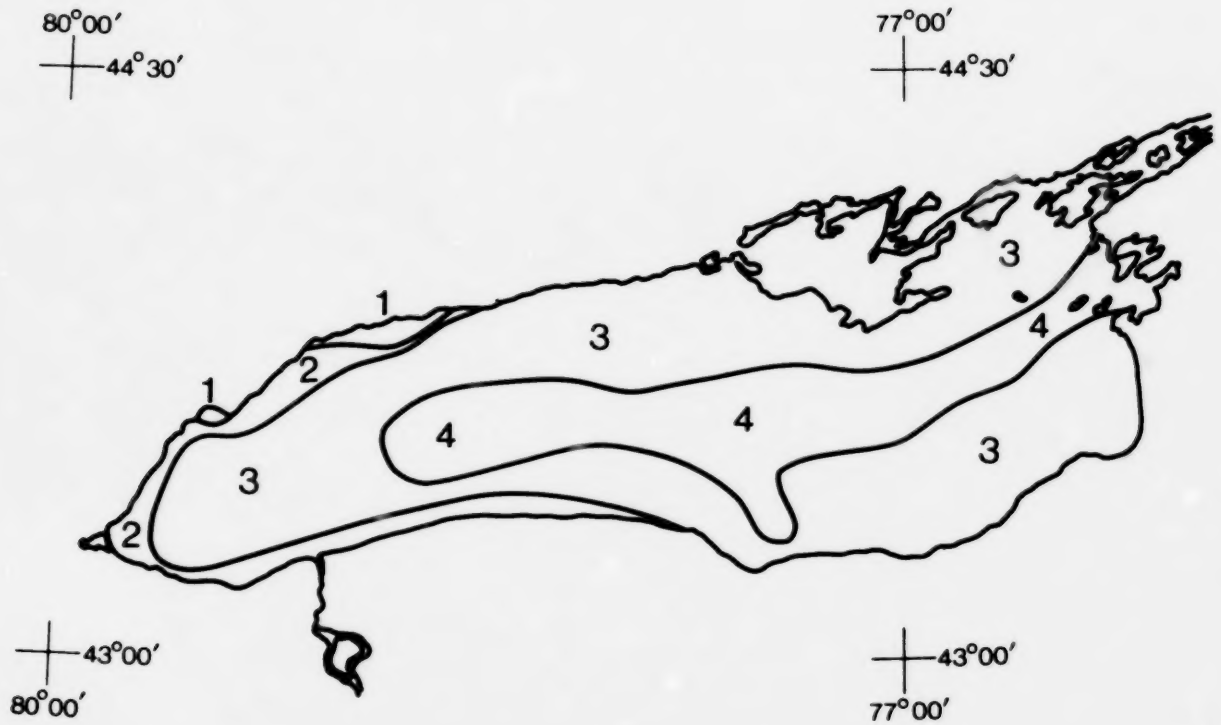

Figure 8. Zone map of nickel, 1979.

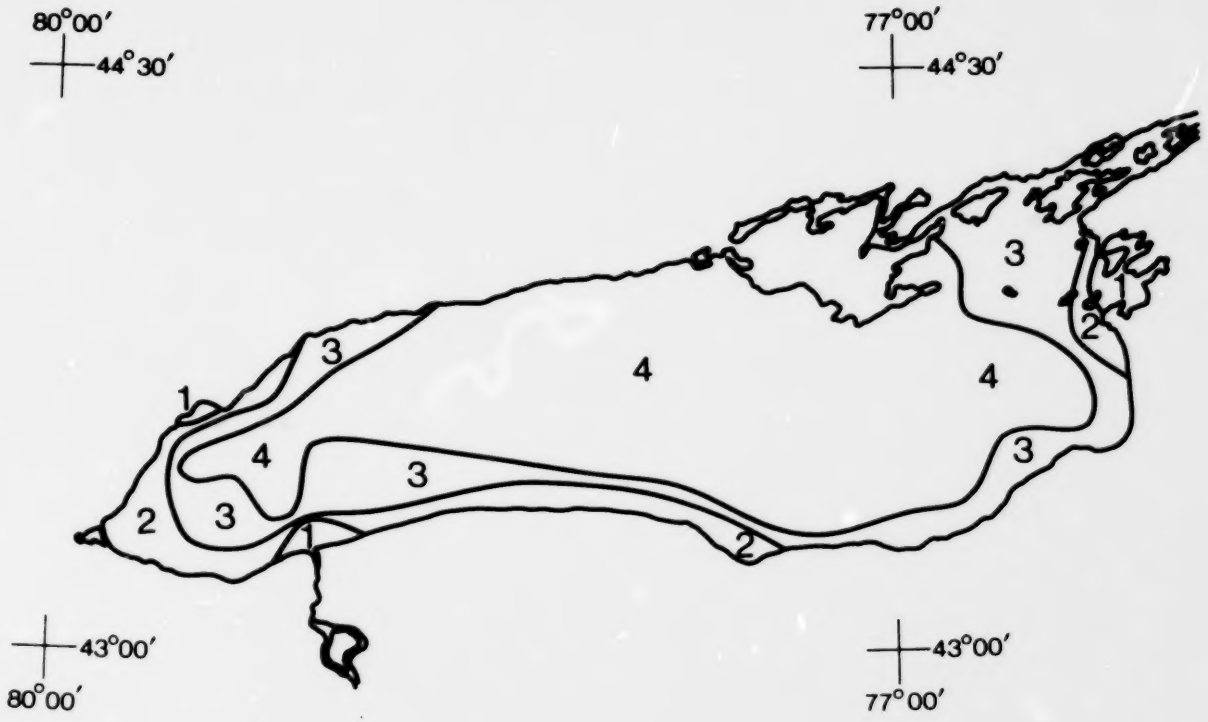

Figure 9. Zone map of manganese, 1979.

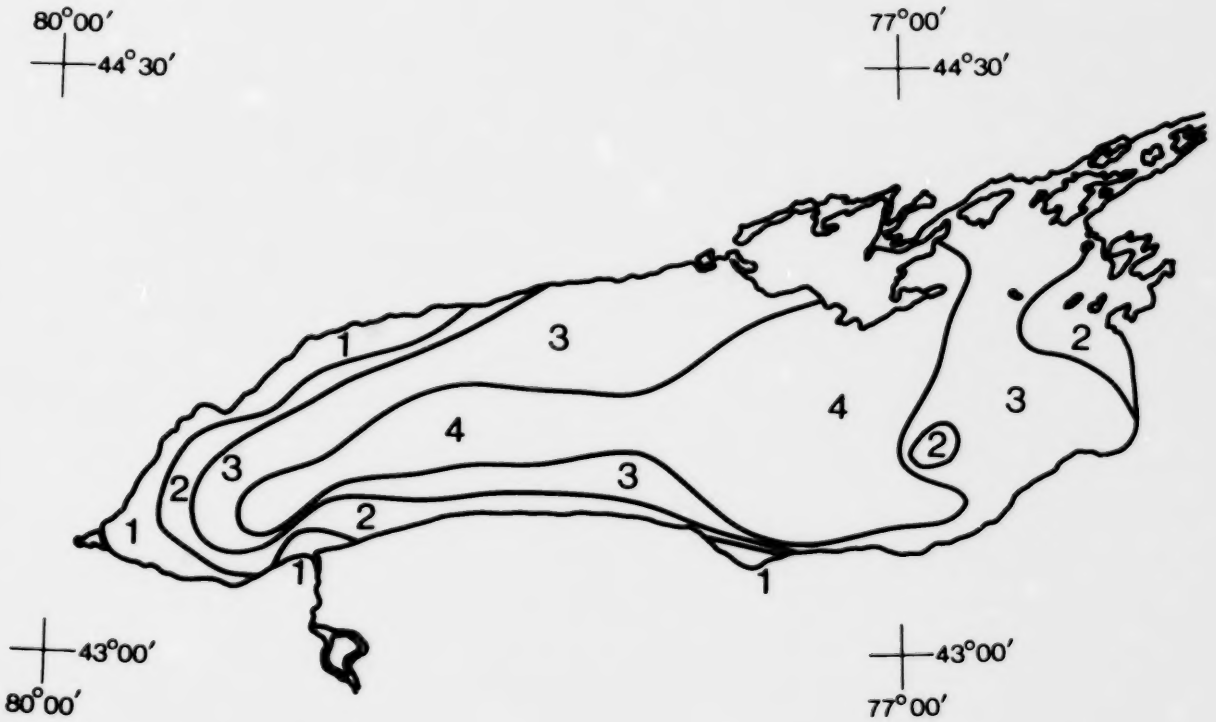

Figure 10. Composite map of trace metals in Lake Ontario, 1979.

Environnement Canada
Environment Canada

Concentrations des métaux à l'état de traces dans le lac Ontario, 1979

Melanie A. Nelson

ÉTUDE N° 133, SÉRIE SCIENTIFIQUE

DIRECTION GÉNÉRALE DES EAUX INTÉRIEURES
RÉGION DE L'ONTARIO
DIRECTION DE LA QUALITÉ DES EAUX
BURLINGTON (ONTARIO) 1983

Canada

Environnement Canada
Environment Canada

Concentrations des métaux à l'état de traces dans le lac Ontario, 1979

Melanie A. Neilson

ÉTUDE N° 133, SÉRIE SCIENTIFIQUE

DIRECTION GÉNÉRALE DES EAUX INTÉRIEURES
RÉGION DE L'ONTARIO
DIRECTION DE LA QUALITÉ DES EAUX
BURLINGTON (ONTARIO) 1983

Canada

© Ministre des Approvisionnements et Services Canada 1983

N° de cat. En 36-502/133F

ISBN 0-662-92320-0

Table des matières

	Page
RÉSUMÉ	v
ABSTRACT	v
INTRODUCTION	1
MATÉRIEL ET MÉTHODES	1
RÉSULTATS ET DISCUSSION	2
CONCLUSION	5
REMERCIEMENTS	5
RÉFÉRENCES	5

Tableaux

1. Profondeurs d'échantillonnage pour le dosage des métaux à l'état de traces dans le lac Ontario (1979) . . . 1
2. Résumé des levés effectués dans le lac Ontario en 1979. Moyennes et écarts types des concentrations de chaque métal, nombre d'échantillons prélevés et nombre d'échantillons ayant une concentration inférieure au seuil de détection . . . 2
3. Variabilité temporelle (F_1) et spatiale (F_2) pour chacun des métaux à l'état de traces étudiés lors des trois levés du lac Ontario en 1979 . . . 3
4. La moyenne et l'écart type, le nombre total des échantillons de surface prélevés dans chaque zone (N) et le nombre d'échantillons ayant une concentration inférieure au seuil de détection (n) pour chaque carte de concentration des métaux . . . 3
5. Concentration moyenne de chaque métal dans les quatre zones de la carte globale . . . 4
6. Valeurs du test t de Student pour la comparaison des concentrations des métaux à l'état de traces dans le lac Ontario en 1979 dans la tranche superficielle (de 0 à 20 m) par rapport à toute la colonne d'eau . . . 5

Illustrations

Figure 1. Emplacements des stations d'échantillonnage pour l'étude des métaux à l'état de traces dans le lac Ontario en 1979 . . . 9
Figure 2. Carte des zones de concentration de l'aluminium, 1979 . . . 9
Figure 3. Carte des zones de concentration de l'arsenic, 1979 . . . 10
Figure 4. Carte des zones de concentration du plomb, 1979 . . . 10

Illustrations (suite)

Page

Figure 5. Carte des zones de concentration du zinc, 1979. 11
Figure 6. Carte des zones de concentration du cuivre, 1979 11
Figure 7. Carte des zones de concentration du fer, 1979 12
Figure 8. Carte des zones de concentration du nickel, 1979 12
Figure 9. Carte des zones de concentration du manganèse, 1979 13
Figure 10. Carte globale des zones de concentration des métaux à l'état de traces dans le lac Ontario, 1979 13

Résumé

En 1979, trois levés ont été effectués dans le lac Ontario pour mesurer les concentrations totales des métaux à l'état de traces dans la zone libre. Exception faite de cinq cas isolés (deux pour le cadmium et trois pour le fer), le lac satisfaisait aux objectifs de l'Accord relatif à la qualité des eaux de 1978.

Les concentrations à proximité des rives étaient plus élevées que dans la zone libre et étaient généralement plus élevées à l'extrémité occidentale du lac. Pour déterminer la variation spatiale, on a employé une méthode statistique divisant le lac en plusieurs zones selon la concentration de chacun des métaux, puis on a établi une carte globale pour l'ensemble de tous les métaux.

On a calculé, pour chaque métal et chaque levé, les concentrations pondérées en fonction de la profondeur pour la tranche de la surface jusqu'à 20 mètres de profondeur et pour toute la colonne d'eau. On n'a trouvé aucune différence significative ($P > 0.05$) entre la surface et toute la colonne d'eau en période d'isothermie. Toutefois, en période de stratification thermique (fin de l'été), des valeurs significativement plus faibles ont été obtenues pour l'arsenic, le chrome et le fer à la surface.

Abstract

During 1979, three cruises were conducted on Lake Ontario to measure total trace metal concentrations on the open lake. With the exception of five isolated incidents (two for cadmium and three for iron), the lake was found to be in compliance with the objectives of the 1978 Water Quality Agreement.

Nearshore values were found to be higher than those of the open waters, with metal concentrations generally greater at the western end of the lake. To define this spatial variation, a statistical procedure was used to divide Lake Ontario into zones for each of the individual trace metals. A composite map was compiled from this information.

For each metal, on a cruise-by-cruise basis, depth-weighted concentrations were calculated for both the surface-to-20-metre stratum and the entire water column. No significant ($P > 0.05$) differences between the surface and the whole water column were found during isothermal conditions. However, during stratified conditions in late summer, significantly lower surface values were found for arsenic, chromium and iron.

Concentrations des métaux à l'état de traces dans le lac Ontario, 1979

Melanie A. Neilson

INTRODUCTION

Le Centre canadien des eaux intérieures effectue chaque année des levés dans le lac Ontario afin de contrôler divers paramètres physiques, chimiques et biologiques. En 1979, trois levés synoptiques de contrôle des métaux à l'état de traces ont été effectués en périodes d'homothermie et de stratification thermique. Les échantillons ont été prélevés à la surface (1 m) et à des profondeurs précises à 47 endroits (figure 1). Par le passé, les chercheurs déterminant la concentration des métaux à l'état de traces dans les eaux des Grands lacs (1, 2, 3, 4) analysaient des échantillons non minéralisés, filtrés ou non. Conformément à l'Accord relatif à la qualité de l'eau dans les Grands lacs de 1978 (5), on a employé pour la présente étude des techniques d'analyse révisées pour mesurer les concentrations totales et reconnaître ainsi les contraventions aux objectifs de qualité de l'eau.

Pour décrire la répartition horizontale des données, on a calculé la variabilité temporelle et spatiale afin de diviser le lac en zones statistiquement significatives de concentrations différentes. On a ensuite étudié la répartition verticale en comparant les concentrations obtenues dans la tranche de la surface jusqu'à 20 m de profondeur à celles obtenues pour toute la colonne d'eau.

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Les levés ont été réalisés du 30 avril au 4 mai (avant la stratification), du 28 mai au 1er juin (début de la stratification) et du 27 au 31 août (vers la fin de la stratification). On a déterminé les concentrations totales de cadmium (Cd), de chrome (Cr), de cuivre (Cu), de fer (Fe), de manganèse (Mn), de nickel (Ni) et de zinc (Zn) et, au moyen d'échantillons non filtrés, les concentrations d'aluminium (Al), d'arsenic (As), de mercure (Hg), de sélénium (Se) et d'argent (Ag), suivant les méthodes décrites dans *Analytical Methods Manual*, 1979 (6). Les échantillons ont été prélevés au moyen d'un échantillonneur à plusieurs bouteilles, le *Rosette Multi-Bottle Array model 1015 Mark V Sampler* (General Oceanics Limited, Miami, Floride), manoeuvré au moyen d'un treuil et couplé à une sonde (Guideline EBT, modèle 8301B) donnant la température et la profondeur. Un tel dispositif permet à l'opérateur de commander à distance une série de bouteilles d'échantillonnage Niskin. Les profondeurs d'échantillonnage sont indiquées au tableau 1.

Tableau 1. Profondeurs d'échantillonnage pour le dosage des métaux à l'état de traces dans le lac Ontario (1979)

Homothermie	Stratification thermique
1 m	1 m
10 m	1 m au-dessus de la thermocline
25 m	1 m au-dessous de la thermocline
10 m du fond	10 m du fond
2 m du fond	2 m du fond

NOTA: Aux endroits où la profondeur était inférieure à 25 m, seulement trois échantillons ont été prélevés: à 1 m et 10 m de la surface et 2 m du fond. Aux endroits où la profondeur était de 50 m ou moins, quatre échantillons ont été prélevés: à 1 m, 10 m et 25 m de la surface et 2 m du fond.

Pour la détermination des concentrations totales, les échantillons ont été minéralisés au moyen d'HNO_3 à 1 %, puis leur volume a été réduit à 5 mL par évaporation. Les concentrations de Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Ni et Zn ont été déterminées par spectrophotométrie d'absorption atomique après chélation par le pyrrolidine-dithiocarbamate d'ammonium (APDC) puis extraction par l'isobutyl-méthylcétone (MIBK). L'oxine (hydroxy-8 quinoléine) a été employée pour la complexion du Mn avant l'analyse spectrophotométrique. L'arsenic et le sélénium ont été dosés par absorption atomique sans flamme, et le mercure, par absorption atomique avec vaporisation à basse température. Une modification de la méthode décrite dans l'*Analytical Methods Manual* a été employée pour la chélation à l'EDTA et l'analyse spectrophotométrique de l'argent (7). Comme l'aluminium n'existe pas sous une forme extractible à l'acide à haute température, on n'a pas minéralisé les échantillons pour son analyse (8).

Pour l'analyse des données, on a supposé que la concentration était égale à la moitié du seuil de détection pour toutes les concentrations non mesurables.

Une méthode statistique mise au point par El-Shaarawi et Shah (9) a servi à diviser le lac en diverses zones en fonction de la concentration pour chaque métal. Elle

comporte un classement hiérarchique des concentrations à la surface (1 m) suivant des cri[illegible] spatio-temporels. Les valeurs de F ont été calculées pour vérifier l'hypothèse de différences significatives entre les levés (dans le temps) et les stations (dans l'espace). Lorsqu'il n'y avait pas de différence significative entre les stations, le lac était considéré comme homogène. Toutefois, lorsque le test F indiquait des différences dans l'espace, le lac était divisé en un certain nombre de zones. La zone 1 était formée des stations ayant le plus souvent la plus forte concentration d'un métal donné, la zone 2, des stations ayant ensuite les concentrations les plus élevées, et ainsi de suite.

Une carte globale a été établie pour décrire diverses régions du lac. Pour déterminer les diverses zones de la carte globale, on a eu recours à un mode de classement par points. Pour chaque métal, toutes les stations se trouvant dans la zone de concentration la plus faible se sont vu attribuer un point, celles se trouvant dans la zone suivante, 2 points, et ainsi de suite, et le total des points de chaque station pour tous les métaux a été calculé. Une station ayant obtenu un total de 43 points, le maximum, se trouverait dans la zone 1 (zone de concentration la plus élevée). Sur la carte globale, la zone 1 est formée de toutes les stations ayant accumulé un total d'au moins 26 points (60 %); la zone 2, de celles ayant accumulé au moins 22 points (50 %); la zone 3, de celles ayant accumulé au moins 17 points (40 %); et la zone 4, des autres stations.

Pour étudier la répartition verticale, les concentrations pondérées en fonction de la profondeur pour la tranche de la surface à 20 m et pour toute la colonne d'eau (surface jusqu'au fond) ont été calculées pour chaque station pour les trois levés. Le test t de Student a été employé pour déterminer s'il y avait une différence statistique entre les 20 premiers mètres et toute la colonne d'eau.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les métaux peuvent être classés en trois catégories: (1) ceux dont la concentration était régulièrement inférieure au seuil de détection (cadmium, plomb, mercure et argent); (2) ceux dont la concentration dépassait le seuil de détection pour la plupart ou la totalité des échantillons (aluminium, arsenic, cuivre, chrome, fer, manganèse, nickel et zinc); et (3) le sélénium qui n'était pas décelable au printemps mais l'était plus tard au cours de l'été. Fitzsimons et Whittle (10) ont analysé le surnageant de la centrifugation d'échantillons prélevés dans le bassin de Kingston dans le lac et obtenu des résultats similaires pour le sélénium. Les échantillons prélevés avant et après le mois d'août avaient des concentrations de sélénium égales ou inférieures au seuil de détection; en août, la concentration était de 0.20 µg/L en moyenne (11).

Le tableau 2 donne les concentrations moyennes et leur écart type, le nombre d'échantillons prélevés et le nombre de résultats inférieurs au seuil de détection pour chacun des trois levés. Les concentrations correspondent bien aux résultats de Nriagu *et al.* (12). Ceux-ci ont mesuré dans les eaux du lac Ontario des concentrations moyennes de 1.5 µg/L pour le cuivre, de 1.1 µg/L pour le nickel, de 0.05 µg/L pour le cadmium et de 0.31 µg/L pour le plomb.

Tableau 2. Résumé des levés effectués dans le lac Ontario en 1979. Moyennes et écarts types des concentrations de chaque métal, nombre d'échantillons prélevés et nombre d'échantillons ayant une concentration inférieure au seuil de détection

Métal	Seuil de détection (µg/L)	Concentration maximale (µg/L)	Concentration moyenne et écart type (µg/L) pour chaque levé*													
			Levé 1: 30 avril au 4 mai					Levé 2: 28 mai au 1er juin					Levé 3: 27 au 31 août			
			X		E.T.	N	n	X		E.T.	N	n	X		E.T.	N	n
Ag	0.1	0.8		–		0	0	0.10	±	0.11	178	121	0.06	±	0.02	170	159
Al	1.0	260.0	13.5	±	15.4	180	2	13.0	±	21.2	178	0	8.3	±	8.5	166	12
As	0.1	1.2	0.60	±	0.21	180	1	0.57	±	0.28	178	0	0.72	±	0.17	167	0
Cd	0.1	0.3	0.05	±	0.02	180	174	0.05	±	0.02	178	177	0.06	±	0.03	174	137
Cr	0.2	3.2		–		0	0	0.62	±	0.40	178	10	0.58	±	0.35	174	6
Cu	0.1	4.5	1.21	±	0.36	180	0	1.42	±	0.46	178	0	1.34	±	0.36	174	0
Fe	1.0	520.0	34.6	±	45.3	180	0	25.9	±	43.4	178	0	17.2	±	20.0	174	1
Hg	0.05	0.16	0.026	±	0.006	180	174	0.027	±	0.012	178	173	0.025	±	0.002	170	169
Mn	0.1	17.0	1.84	±	1.01	180	0	2.00	±	1.61	178	0	1.79	±	1.52	174	0
Ni	0.1	11.0	1.16	±	0.26	180	0	1.86	±	0.92	178	0	1.47	±	0.88	174	0
Pb	0.5	3.0	0.31	±	0.26	180	161	0.40	±	0.19	178	84	0.39	±	0.25	174	109
Se	0.1	0.6	0.06	±	0.06	180	162	0.07	±	0.04	178	150	0.12	±	0.04	167	2
Zn	1.0	13.0	1.1	±	0.6	180	2	1.3	±	0.8	178	14	1.2	±	1.2	174	52

*La concentration a été supposée égale à la moitié du seuil de détection lorsqu'elle était inférieure au seuil de détection.
N = nombre d'échantillons ayant une concentration inférieure au seuil de détection.
n = nombre total d'échantillons analysés.

Waller et Lee (13) ont analysé les concentrations de métaux à l'état de traces mesurées en 1972-1973 dans le lac Ontario quant au respect des objectifs établis dans l'Accord relatif à la qualité de l'eau des Grands lacs. Ils ont signalé de nombreuses contraventions. Sur les 207 stations d'échantillonnage, 39 % avaient des concentrations de fer dépassant 300 µg/L; 44 %, des concentrations de nickel dépassant l'objectif de 25 µg/L; 79 %, des concentrations de zinc dépassant 30 µg/L; et 99 %, des concentrations de cuivre dépassant 5 µg/L. De plus, aux 68 stations où des échantillons pour l'analyse du cadmium ont été prélevés, des concentrations au moins cinq fois supérieures à l'objectif de 0.2 µg/L ont été mesurées. Les concentrations mesurées en 1972-1973 dépassent par au moins un ordre de grandeur les résultats de la présente étude au cours de laquelle on n'a décelé que cinq cas de non-respect des objectifs. Dans la région de Toronto-Hamilton, on a relevé des concentrations de cadmium de 0.3 µg/L aux stations 1 (levé du printemps) et 6 (levé d'août). L'industrie lourde dans cette région pourrait être à l'origine des concentrations élevées, car le cadmium est une impureté dans les minerais de zinc et de plomb (14). On a obtenu des concentrations totales de fer atteignant presque ou dépassant l'objectif de 300 µg/L à la station 21 non loin de l'embouchure de la rivière Niagara, à la station 57 (Rochester) et à la station 98 de la baie de la rivière Black.

À l'étude des concentrations à la surface, il est apparu évident que celles-ci étaient généralement plus élevées à l'extrémité occidentale du lac. On a également observé un gradient de concentration, les résultats étant plus élevés près des rives que dans la zone libre. D'autre part, Nriagu *et al.* (12) ont trouvé que la qualité de matières totales en suspension était plus élevée près des rives que dans la zone libre. Comme la minéralisation acide employée dans la méthode de détermination des concentrations totales dissout les métaux se trouvant dans les particules, des valeurs plus élevées sont prévisibles pour les stations à proximité des rives. Des concentrations particulièrement élevées ont été mesurées de façon répétée à certains endroits dans la région de Toronto-Hamilton et non loin de l'embouchure des rivières Niagara, Genesee et Black. On a donc décidé d'étudier plus à fond cette variation spatiale à l'aide de la méthode de zonage mise au point par El-Shaarawi et Shah (9).

Tableau 3. Variabilité temporelle (F_1) et spatiale (F_2) pour chacun des métaux à l'état de traces étudiés lors des trois levés du lac Ontario en 1979

Métal	F_1	F_2
Ag	7.75*	0.99
Al	18.57*	3.28*
As	2.73	2.33*
Cd	3.99†	1.25
Cr	0.14	1.49
Cu	4.03†	1.74*
Fe	38.34*	3.47
Hg	0.51	0.90
Mn	8.01*	3.99*
Ni	21.09*	2.51*
Pb	7.83*	1.43†
Se	82.36*	1.00
Zn	2.49	1.51†

*Différence statistique au seuil de 1 %.
†Différence statistique au seuil de 5 %.

Le tableau 3 présente les valeurs de la variabilité dans le temps (F_1) et dans l'espace (F_2) pour chaque métal. En général, la variabilité est beaucoup plus grande dans le temps. El-Shaarawi et Kwiatkowski (15) ont obtenu des résultats similaires pour divers paramètres chimiques dans le lac Ontario. Lorsque la valeur de F_2 est statistiquement significative, on a établi la répartition spatiale du métal en question en divisant le lac en zones statistiquement homogènes ($P > 0.20$). Les figures 2 à 9 représentent les cartes des zones de concentration de chaque métal dans le lac Ontario. Les concentrations moyennes, leur écart type, le nombre d'échantillons prélevés et le nombre d'échantillons ayant une concentration inférieure à la limite de détection pour chaque zone et chaque métal sont indiqués au tableau 4.

Tableau 4. La moyenne et l'écart type, le nombre total des échantillons de surface prélevés dans chaque zone (N) et le nombre d'échantillons ayant une concentration inférieure au seuil de détection (n) pour chaque carte de concentration des métaux

	Zone 1					Zone 2					Zone 3					Zone 4					Zone 5				
Métal	X		E.T.	N	n	X		E.T.	N	n	X		E.T.	N	n	X		E.T.	N	n	X		E.T.	N	n
Al	28.8	±	26.7	23	0	11.8	±	8.5	39	0	4.8	±	3.0	69	2										
As	0.81	±	0.12	15	0	0.63	±	0.18	82	0	0.39	±	0.19	38	0										
Cu	2.33	±	0.58	3	0	1.71	±	0.26	12	0	1.47	±	0.53	59	0	1.12	±	0.25	62	0					
Fe	107.2	±	111.8	9	0	43.7	±	36.1	30	0	16.5	±	8.6	26	0	9.6	±	6.6	70	1	0.5	±	0.0	1	1
Mn	4.53	±	2.01	9	0	2.54	±	0.95	30	0	1.53	±	0.49	40	0	1.06	±	0.41	57	0					
Ni	5.25	±	4.08	6	0	1.92	±	0.52	24	0	1.37	±	0.40	100	0	0.92	±	0.38	6	0					
Pb	0.75	±	0.34	12	0	0.53	±	0.33	18	6	0.31	±	0.12	106	80										
Zn	4.4	±	4.4	6	0	1.4	±	0.6	44	2	0.9	±	0.5	86	40										

NOTA: Toutes les valeurs sont en microgrammes par litre.

La carte des zones de concentration de l'aluminium (figure 2) révèle des concentrations élevées le long des rives nord-ouest et sud du lac, ainsi que dans la baie Black. Le rivage du lac aux deux derniers endroits est constitué de schistes, principalement du silicate d'aluminium; le bassin versant de la rivière Black (juste à l'est de la baie) est également constitué de schistes (16). Il semble donc que les concentrations d'aluminium des régions constituant la zone 1 pourraient être attribuables au ruissellement.

Les concentrations des autres métaux sont le plus élevées à l'embouchure des rivières se jetant dans le lac Ontario, non loin de zones densément peuplées. Les rejets d'eaux usées industrielles et urbaines et le ruissellement urbain sembleraient à l'origine des concentrations plus élevées. Fitchko et Hutchinson (17) ont étudié les concentrations des métaux à l'état de traces dans les matières solides à l'embouchure de plusieurs cours d'eau se jetant dans le lac. Les résultats ont été donnés par comparaison au maximum (défini comme la moyenne plus deux écarts types) des affluents échantillonnés. Des concentrations élevées de plomb (supérieures au maximum) ont été mesurées dans les échantillons de la surface recueillis à l'embouchure des rivières Credit et Humber et du Ruisseau Etobicoke, et des concentrations «excessives» (plus de cinq fois le maximum), à l'embouchure de la rivière Don. D'après Nriagu *et al.* (12), environ 60 % à 90 % des apports de métaux par le ruissellement dans le lac Ontario proviennent du lac Érié et sont acheminés par la rivière Niagara; les concentrations d'aluminium, de fer et de manganèse étaient les plus élevées juste à l'embouchure de cette rivière (figures 2, 7, 9). Les concentrations de plomb, de zinc et de cuivre mesurées non loin d'Hamilton (figures 4, 5, 6) sont fort probablement attribuables aux fonderies des aciéries installées à cet endroit (18).

On peut voir la carte globale de la concentration des métaux à l'état de traces dans le lac Ontario à la figure 10. Le tableau 5 donne la concentration moyenne et l'écart type pour tous les métaux dans chaque zone de la carte. Les concentrations de la plupart des métaux diminuent de la zone 1 à la zone 4. Il y a toutefois des exceptions: l'argent, le cadmium, le mercure, le plomb et le sélénium spécialement dont la répartition est différente en raison du pourcentage élevé de concentrations inférieures au seuil de détection. Il faudrait une plus grande sensibilité des instruments de mesure pour connaître avec plus de précision la répartition de ces métaux. La région isolée de la zone 2 dans la partie est du lac a également été observée par Chau *et al.* (3) lorsqu'ils ont étudié la répartition horizontale des concentrations de fer et de cuivre à la surface du lac Ontario.

Comme la variabilité temporelle était significative pour plus de la moitié des métaux (tableau 3), la répartition verticale a été examinée pour chaque levé. On a calculé les concentrations pondérées en fonction de la profondeur de chaque station pour la tranche de la surface à 20 m et pour toute la colonne d'eau (de la surface jusqu'au fond), ainsi que les valeurs du test t de Student afin de comparer les 20 premiers mètres à toute la colonne d'eau. Les résultats sont présentés au tableau 6.

Pour les deux premiers levés, la différence entre les concentrations à la surface et toute la colonne n'est statistiquement significative pour aucun des métaux.

Tableau 5. Concentration moyenne de chaque métal dans les quatre zones de la carte globale

Métal	Zone 1					Zone 2					Zone 3					Zone 4				
	X	±	E.T.	N	n	X	±	E.T.	N	n	X	±	E.T.	N	n	X	±	E.T.	N	n
Ag	0.08	±	0.06	16	11	0.08	±	0.09	19	14	0.08	±	0.08	41	35	0.07	±	0.07	14	12
Al	24.3	±	25.9	24	0	14.6	±	13.5	29	0	6.1	±	5.0	58	1	4.8	±	3.5	20	1
As	0.54	±	0.24	24	0	0.52	±	0.23	29	0	0.62	±	0.22	62	0	0.52	±	0.19	20	0
Cd	0.07	±	0.06	24	20	0.05	±	0.01	30	28	0.05	±	0.01	62	58	0.05	±	0.00	20	20
Cr	1.16	±	0.92	16	1	0.53	±	0.31	20	3	0.44	±	0.23	41	4	0.34	±	0.18	14	2
Cu	1.71	±	0.76	24	0	1.27	±	0.37	30	0	1.31	±	0.32	62	0	1.10	±	0.31	20	0
Fe	61.2	±	77.6	24	0	32.4	±	35.4	30	1	12.3	±	12.2	62	0	9.3	±	8.0	20	1
Hg	0.026	±	0.005	24	23	0.025	±	0.000	29	29	0.025	±	0.003	62	61	0.025	±	0.000	20	20
Mn	2.90	±	1.60	24	0	2.25	±	1.36	30	0	1.32	±	0.50	62	0	0.97	±	0.46	20	0
Ni	2.81	±	2.52	24	0	1.58	±	0.51	30	0	1.35	±	0.39	62	0	1.23	±	0.38	20	0
Pb	0.59	±	0.37	24	7	0.36	±	0.17	30	19	0.33	±	0.14	62	44	0.34	±	0.19	20	16
Se	0.08	±	0.05	24	13	0.08	±	0.05	29	14	0.07	±	0.03	62	36	0.08	±	0.05	20	12
Zn	2.2	±	2.5	24	5	1.3	±	0.4	30	2	0.9	±	0.5	62	24	0.8	±	0.3	20	11

N = nombre total d'échantillons analysés.
n = nombre d'échantillons ayant une concentration inférieure au seuil de détection.

NOTA: Les concentrations sont en microgrammes par litre et ne correspondent qu'aux échantillons de la surface (1 m) pour les 3 levés. On a attribué une concentration égale à la moitié du seuil de détection à tous les échantillons ayant une concentration inférieure au seuil de détection.

Tableau 6. Valeurs du test t de Student pour la comparaison des concentrations des métaux à l'état de traces dans le lac Ontario en 1979 dans la tranche superficielle (de 0 à 20 m) par rapport à toute la colonne d'eau

Métal	Levé 1	Levé 2	Levé 3
Ag	–	0.00	0.00
Al	0.39	0.32	1.34
As	0.05	0.64	3.50*
Cd	0.00	0.00	0.00
Cr	–	0.74	1.79†
Cu	-0.20	-0.23	0.38
Fe	0.37	0.36	1.95†
Hg	0.23	1.01	0.00
Mn	0.47	0.44	1.46
Ni	-0.19	0.15	-0.52
Pb	-0.24	0.14	-0.18
Se	1.19	-1.32	0.84
Zn	0.29	-0.46	1.23

*Différence significative au seuil de 5 %.
†Différence significative au seuil de 10 %.

Toutefois, dans le cas du troisième levé, réalisé à la fin de l'été lorsqu'il y avait stratification, les concentrations d'arsenic, de chrome et de fer étaient significativement plus faibles dans les eaux de la surface (0 à 20 m). De plus, lorsqu'il y avait une différence quelconque, la concentration tendait à être plus faible à la surface que dans toute la colonne d'eau et ce, pour tous les éléments sauf le nickel et le plomb (leurs concentrations moyennes étaient de 0.04 et de 0.02 µg/L plus élevées respectivement dans les eaux de surface).

CONCLUSION

Il faudrait améliorer les techniques d'extraction et la sensibilité des instruments de mesure afin d'obtenir moins de résultats inférieurs au seuil de détection. Cela permettrait une analyse statistique plus poussée des données et un zonage plus précis du lac pour tous les métaux étudiés. De plus, pour une meilleure délimitation des zones de concentration, il faudrait qu'il y ait plus de stations d'échantillonnage dans les bassins du centre-est et du centre-ouest.

Les concentrations totales de métaux étant plus élevées dans les zones directement influencées par le ruissellement, les tributaires importants et les activités urbaines et industrielles, il est évident que la répartition observée dépend grandement de la concentration des matières en suspension. Toutefois, compte tenu de l'intention originale, la carte globale reste un instrument précieux pour localiser les problèmes potentiels et les régions où la probabilité de non-respect des objectifs est plus élevée.

D'après la variabilité temporelle, même si elle est beaucoup plus élevée que la variabilité spatiale, les eaux de l'épilimnion sont significativement différentes de celles de toute la colonne d'eau seulement pour le levé effectué à la fin de l'été. Au printemps et au début de l'été, la répartition verticale des métaux à l'état de traces indique que les eaux de surface sont représentatives de toute la colonne d'eau.

REMERCIEMENTS

L'auteur tient à remercier l'équipage du SS *Limnos* et le personnel des Opérations techniques qui a prélevé les 542 échantillons, de même que les techniciens de la Direction de la qualité des eaux qui les ont analysés. Il remercie également de façon spéciale Roy E. Kwiatkowski qui a relu le manuscrit.

RÉFÉRENCES

1. Kopp, J.F. et R.C. Kroner. 1974. *Trace Metals in Waters of the United States*. Federal Water Pollution Control Administration, Cincinnati, Ohio.

2. Chawla, V.K. et Y.K. Chau. 1969. Trace metals in Lake Erie. Proc. 12th Conf. Great Lakes Res. (IAGLR), pp. 760-765.

3. Chau, Y.K., V.K. Chawla, H.F. Nicholson et R.A. Vollenweider. 1970. Distribution of trace elements and chlorophyll *a* in Lake Ontario. Proc. 13th Conf. Great Lakes Res. (IAGLR), pp. 659-672.

4. Elzerman, A. et D. Armstrong. 1979. Enrichment of Zn, Cd, Pb and Cu in the surface microlayer of Lakes Michigan, Ontario and Mendota. Limnol. Oceanogr. 24(1): 133-144.

5. Accord entre le Canada et les États-Unis d'Amérique relatif à la qualité de l'eau dans les Grands lacs. 1978. Commission mixte internationale.

6. Environnement Canada. 1979. *Analytical Methods Manual*. Direction générale des eaux intérieures, Direction de la qualité des eaux, Ottawa.

7. Alkema, H. 1981. Communication personnelle.

8. Leslie, J.K. et K. Lum-Shue-Chan. 1981. Science of the Total Environment. Sous presse.

9. El-Shaarawi, A.H. et K.R. Shah. 1978. Statistical Procedures for Classification of a Lake. Étude nº 86, Série scientifique, Direction générale des eaux intérieures, Environnement Canada, Burlington (Ontario).

10. Fitzsimons, J. et M. Whittle. 1981. Temporal Contaminant Dynamics in a Demersal and Pelagic Food Chain of the Kingston Basin (Lake Ontario) and their Interactions. Inédit.

11. Fitzsimons, J. 1981. Communication personnelle.

12. Nriagu, J.O., H.K.T. Wong et R.D. Coker. 1981. Particulate and dissolved trace metals in Lake Ontario. Water Res. 15: 91-96.

13. Waller, W.T. et G.F. Lee. 1979. Evaluation of observations of hazardous chemicals in Lake Ontario during the International Field Year for the Great Lakes. Environ. Sci. Technol. 13: 79-85.

14. Department of Natural Resources. 1972. *Heavy Metals in Surface Waters, Sediments and Fish in Michigan*. Michigan Water Resources Commission, Bureau of Water Management.

15. El-Shaarawi, A.H. et R.E. Kwiatkowski. 1977. A model to describe the inherent spatial and temporal variability of parameters in Lake Ontario, 1974. J. Great Lakes Res. 3: 177-183.

16. Geological map of North America. 1965. United States Geological Survey.

17. Fitchko, J. et T.C. Hutchinson. 1975. A comparative study of heavy metal concentration in river mouth sediments around the Great Lakes. J. Great Lakes Res. 1: 46-78.

18. Forstner, U. et G.T.W. Wittmann. 1979. *Metal Pollution in the Aquatic Environment*. New York: Springer-Verlag.

Illustrations

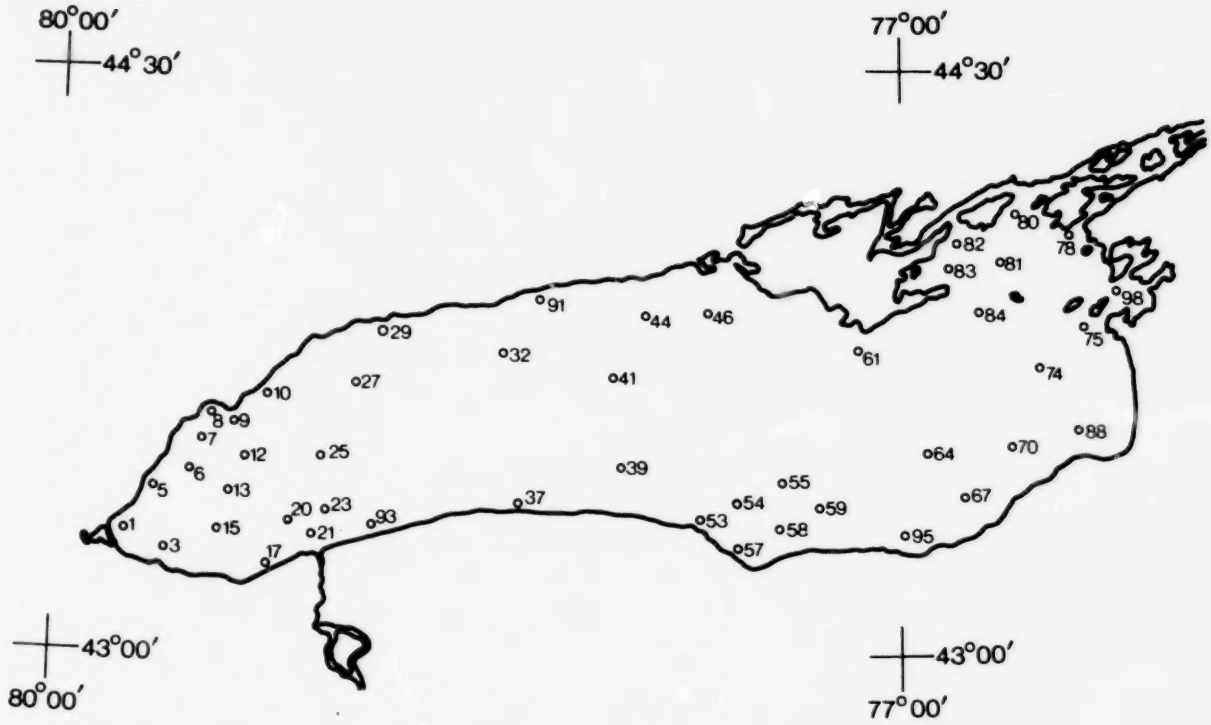

Figure 1. Emplacements des stations d'échantillonnage pour l'étude des métaux à l'état de traces dans le lac Ontario en 1979.

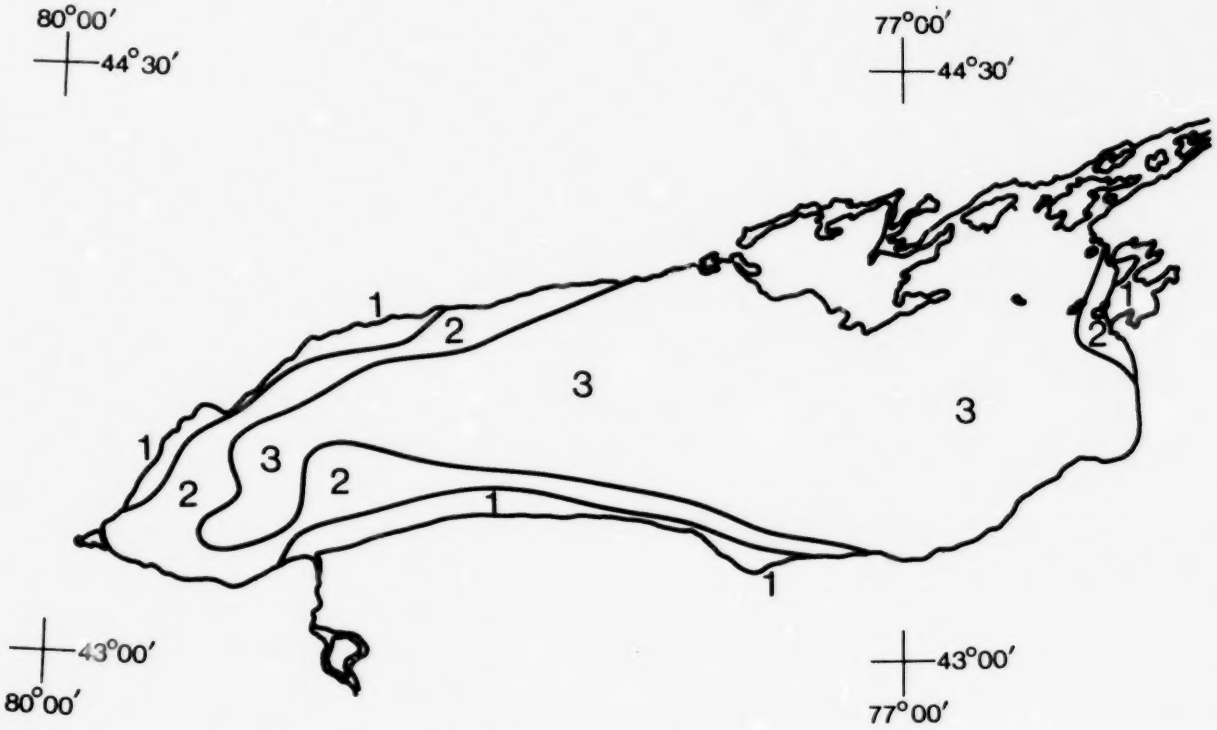

Figure 2. Carte des zones de concentration de l'aluminium, 1979.

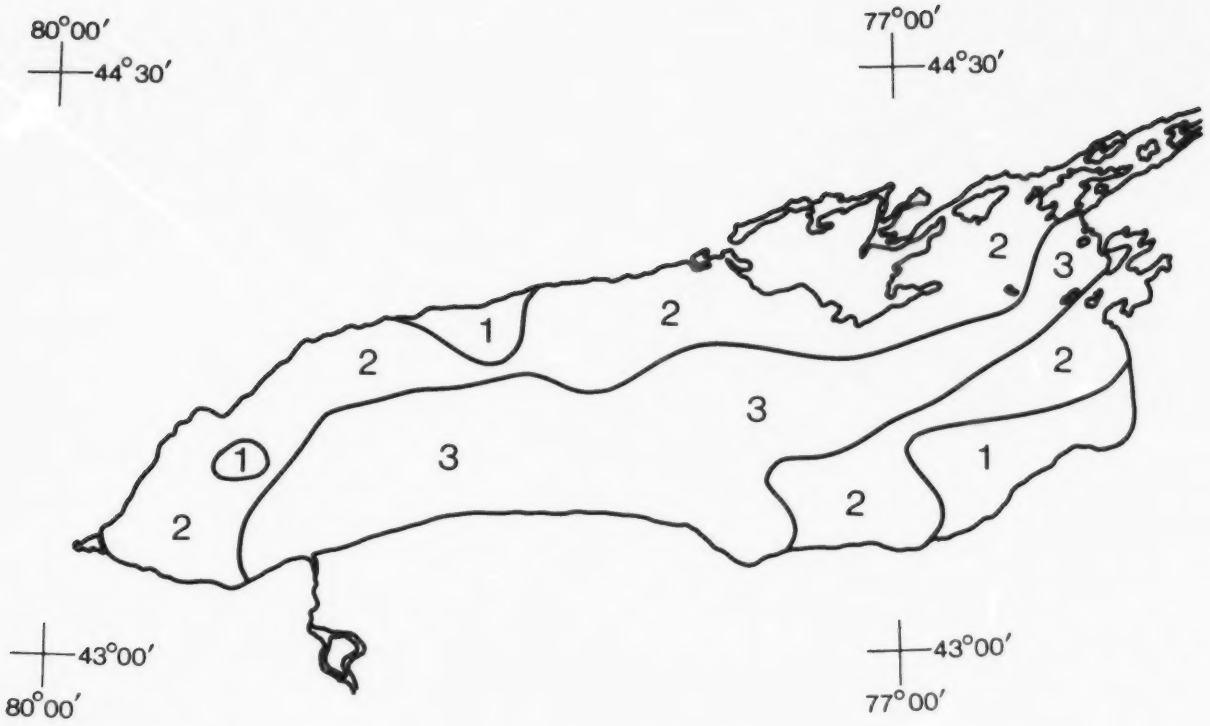

Figure 3. Carte des zones de concentration de l'arsenic, 1979.

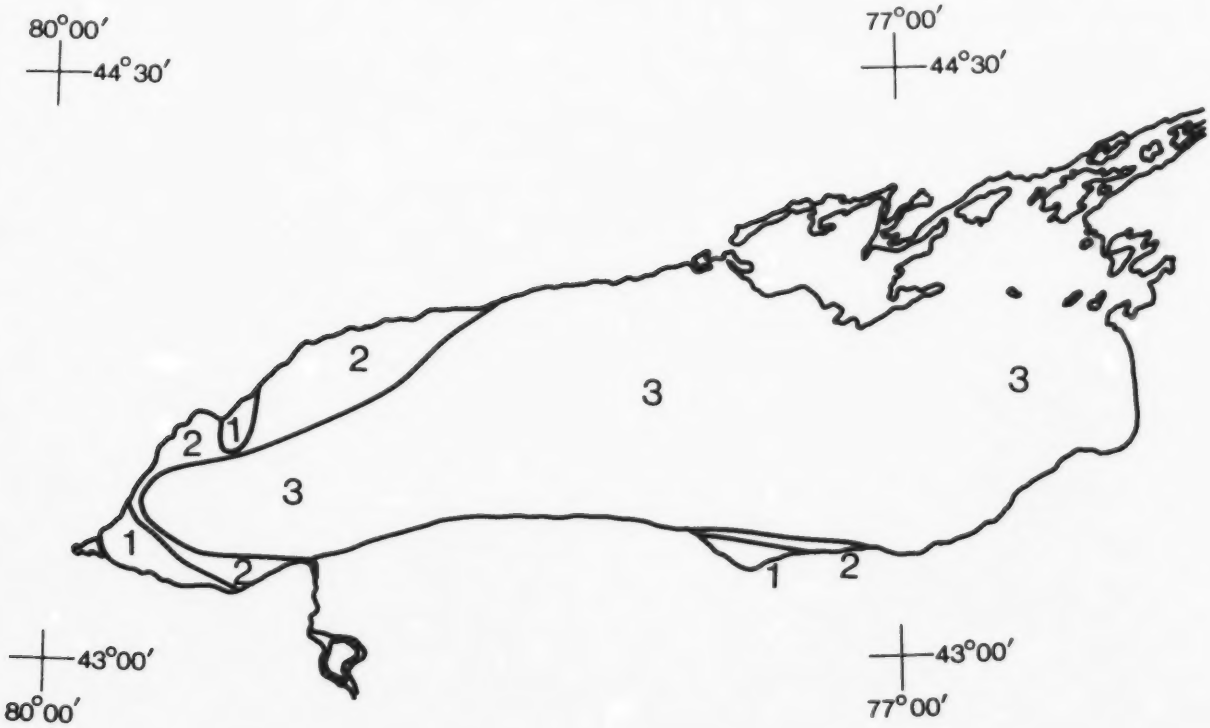

Figure 4. Carte des zones de concentration du plomb, 1979.

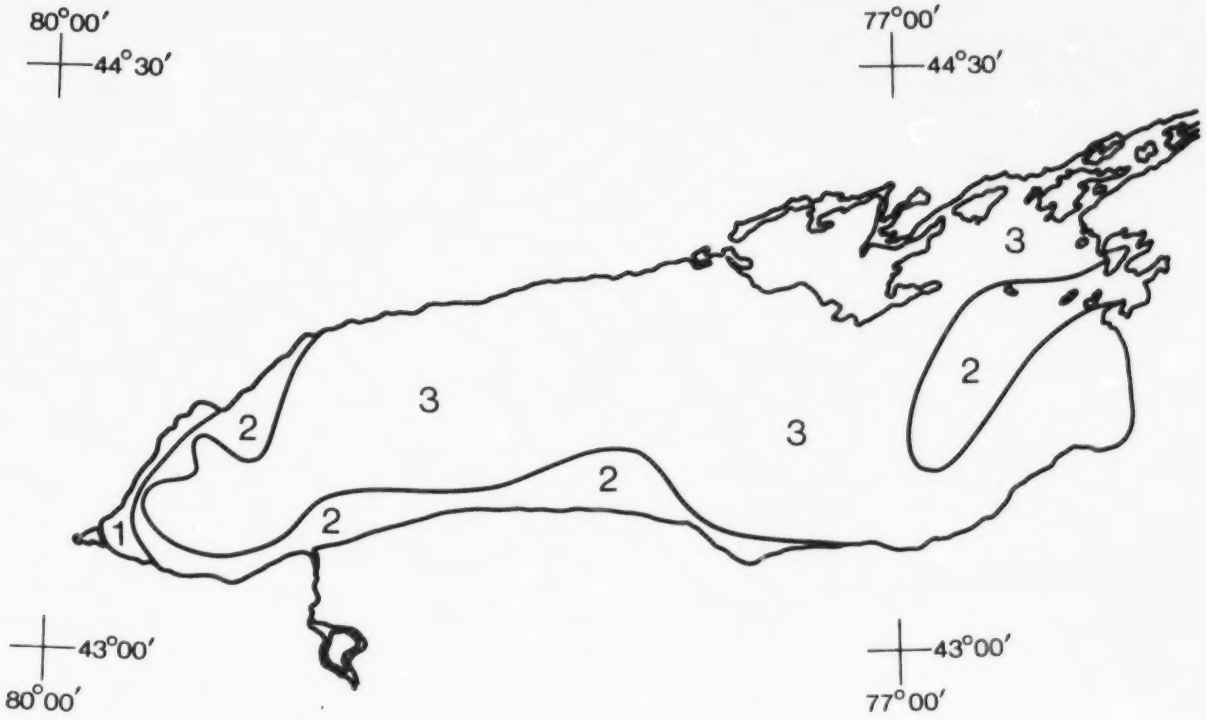

Figure 5. Carte des zones de concentration du zinc, 1979.

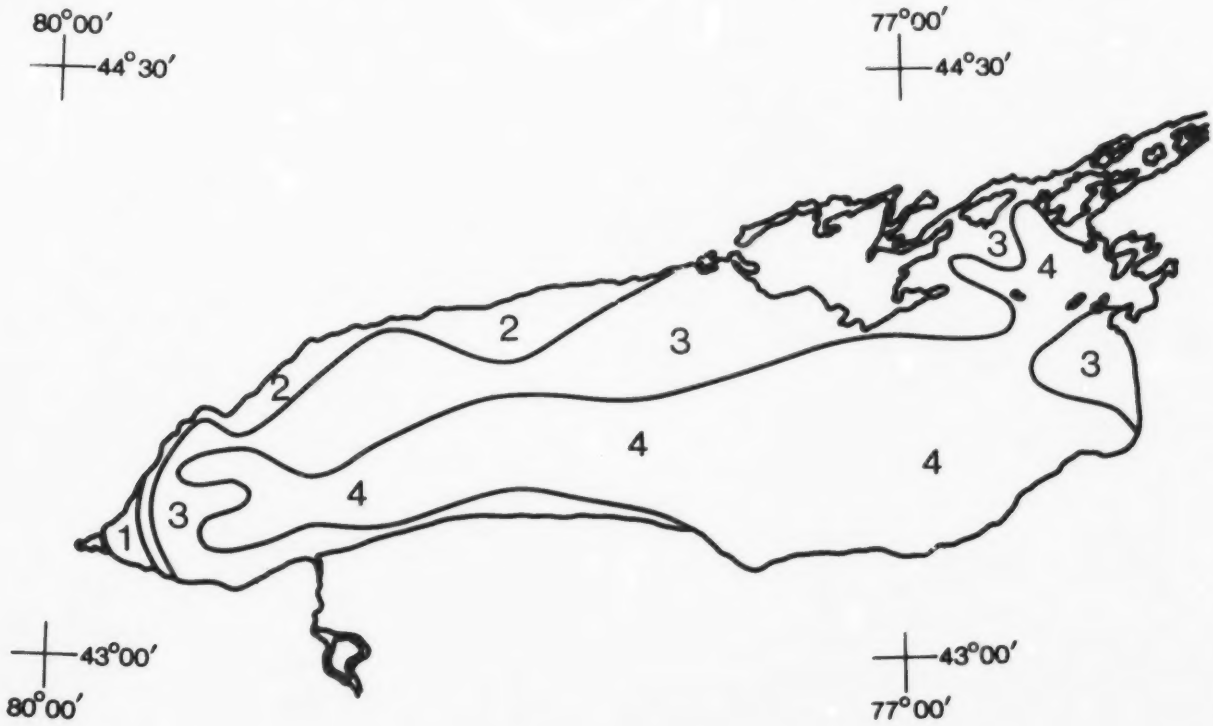

Figure 6. Carte des zones de concentration du cuivre, 1979.

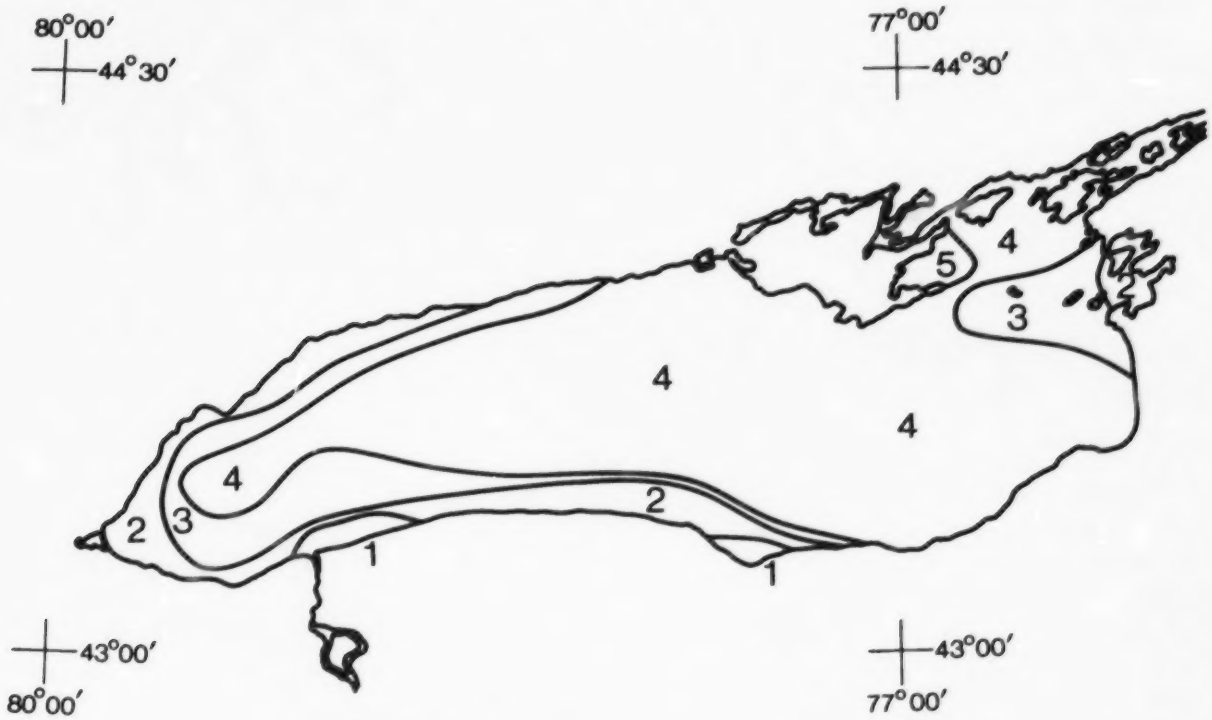

Figure 7. Carte des zones de concentration du fer, 1979.

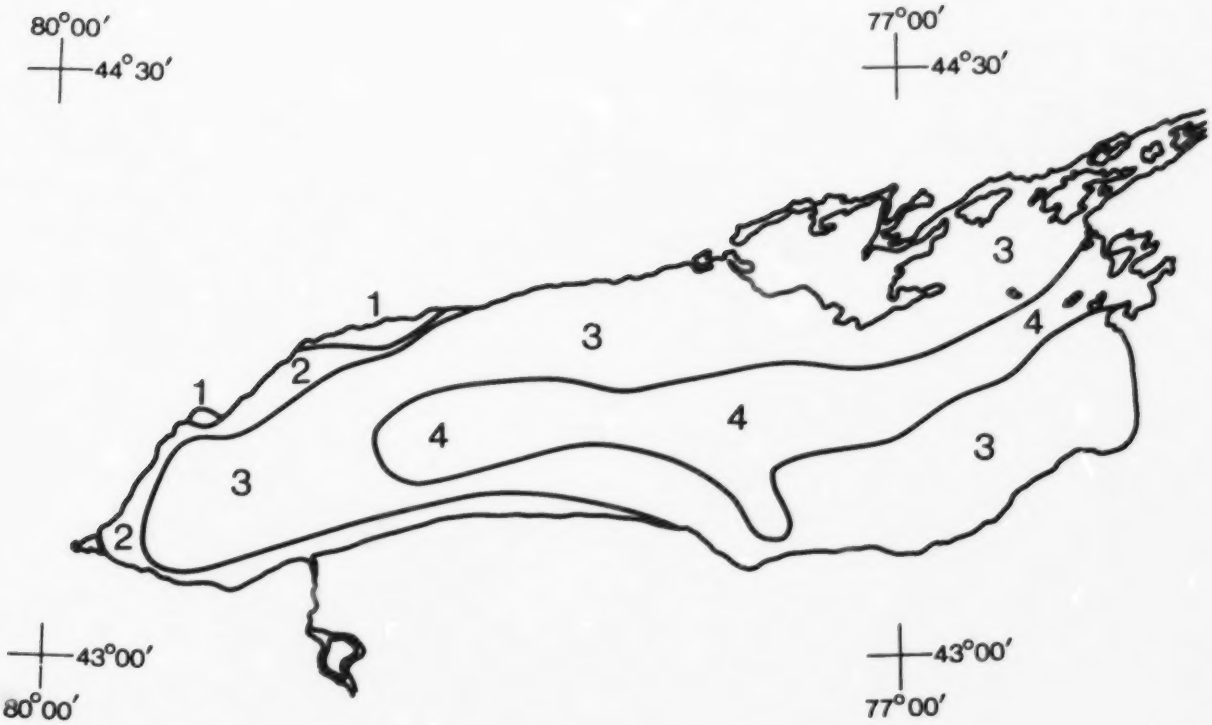

Figure 8. Carte des zones de concentration du nickel, 1979.

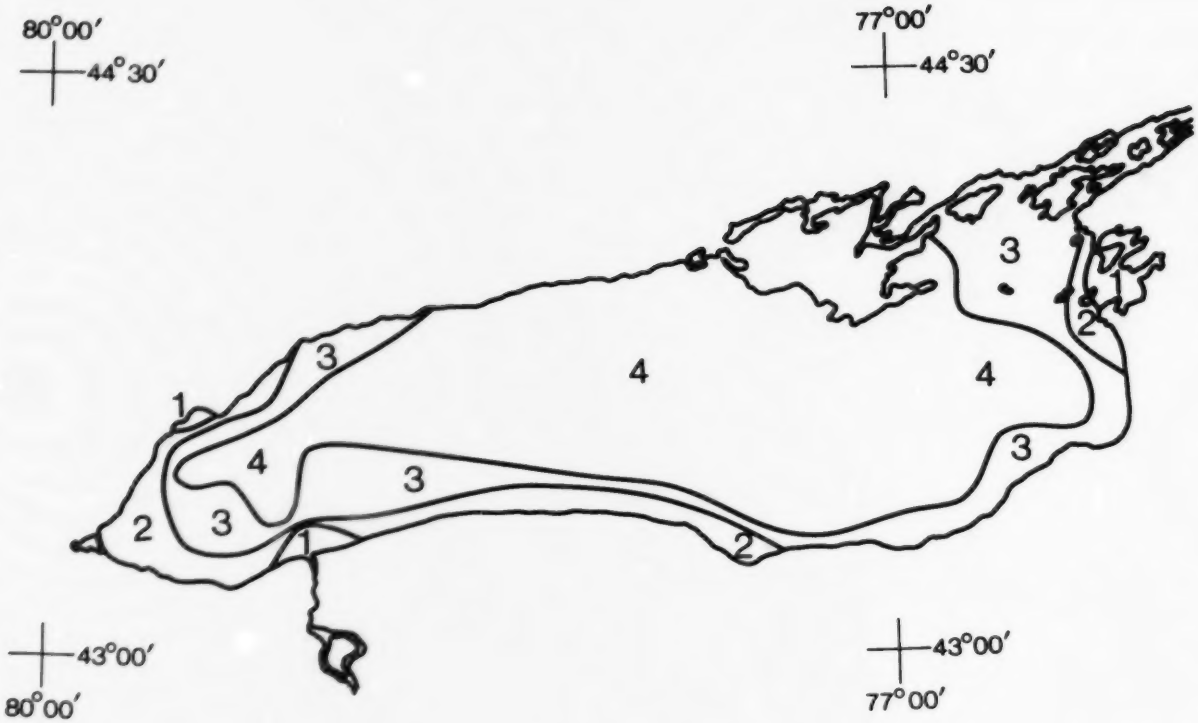

Figure 9. Carte des zones de concentration du manganèse, 1979.

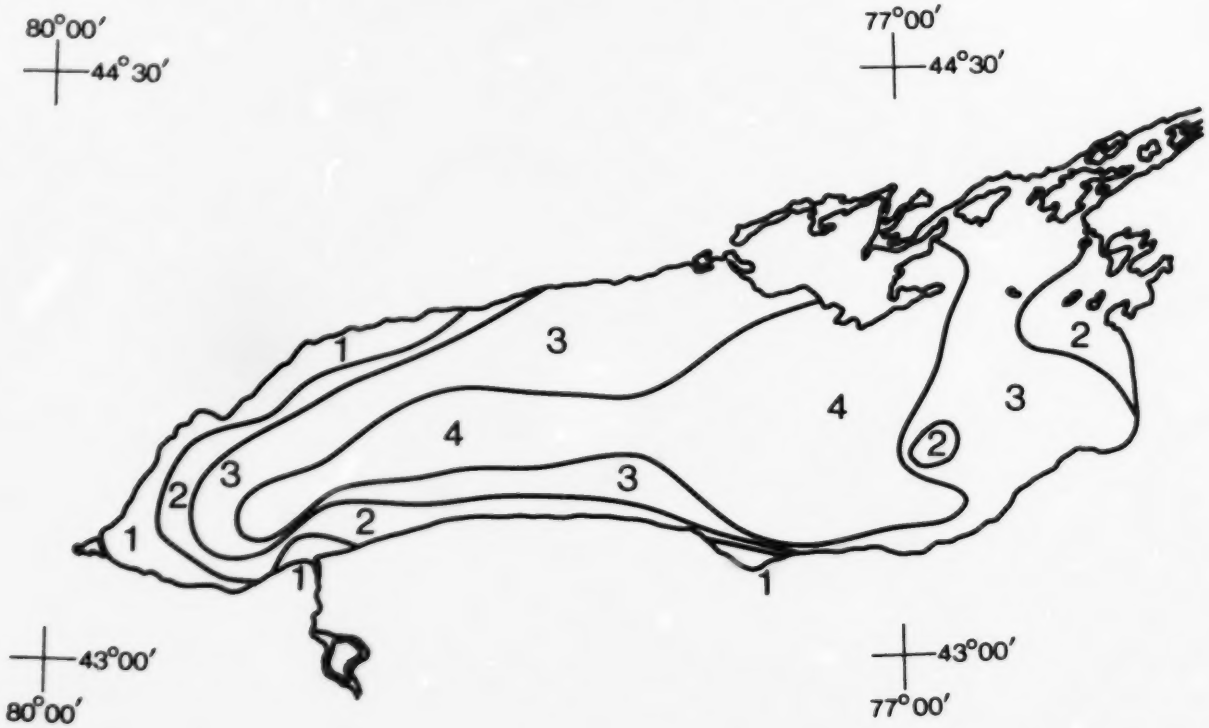

Figure 10. Carte globale des zones de concentration des métaux à l'état de traces dans le lac Ontario, 1979.

POOR

QUALITY

ORIGINAL